N° d'ordre

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE

DE GRENOBLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Gérard DANGER

ETUDE CINETIQUE

DE LA CARBOREDUCTION DU DIOXYDE D'URANIUM

Soutenue le 22 juin 1973 devant la commission d'examen

MM. J. BESSON — Président

L. BONNETAIN
J.F. MARIN
R.A. RAPP
P. SARRAZIN

Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534927_0042

N° d'ordre

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE

DE GRENOBLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Gérard DANGER

ETUDE CINETIQUE

DE LA CARBOREDUCTION DU DIOXYDE D'URANIUM

Soutenue le 22 juin 1973 devant la commission d'examen

MM. J. BESSON	Président
L. BONNETAIN J.F. MARIN R.A. RAPP P. SARRAZIN	Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

VERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel Cau

PROFESSEURS TITULAIRES

ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides	MM.	GALVANI Octave	Mathématiques pures
ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses		GASTINEL Noël	Analyse numérique
ARNAUD Paul	Chimie		GEINDRE Michel	Electroradiologie
AUBERT Guy	Physique		GERBER Robert	Mathématiques pures
AYANT Yves	Physique approfondie		GIRAUD Pierre	Géologie
BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie		KLEIN Joseph	Mathématiques pures
BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale	Mme	KOFLER Lucie	Botanique et physiologie végétale
BARBIER Reynold	Géologie appliquée	MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
BARJON Robert	Physique nucléaire		KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose		KUNTZMANN Jean	Mathématiques appliquées
BARRA Jean-René	Statistiques		LACAZE Albert	Thermodynamique
BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale		LACHARME Jean	Biologie végétale
BENOIT Jean	Radioélectricité		LAJZEROWICZ Joseph	Physique
BERNARD Alain	Mathématiques pures		LATREILLE René	Chirurgie générale
BESSON Jean	Electrochimie		LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
BEZES Henri	Chirurgie générale		LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
BLAMBERT Maurice	Mathématiques pures		LEDRU Jean	Clinique médicale B
BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)		LLIBOUTRY Louis	Géophysique
BONNET Georges	Electrotechnique		LOUP Jean	Géographie
BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique	Mle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques pures
BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale		MALGRANGE Bernard	Mathématiques pures
BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie		MALINAS Yves	Clinique obstétricale
BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie		MARTIN-NOEL Pierre	Seméiologie médicale
BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire		MASSEPORT Jean	Géographie
BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées		MAZARE Yves	Clinique médicale A
BRAVARD Yves	Géographie		MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide		MOURIQUAND Claude	Histologie
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique		MOUSSA André	Chimie nucléaire
CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale		NEEL Louis	Physique du solide
CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie		OZENDA Paul	Botanique
CALAS François	Anatomie		PAUTHENET René	Electrotechnique
CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie		PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques pures
CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie		PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
CAUQUIS Georges	Chimie organique		PERRET René	Servomécanismes
CHABAUTY Claude	Mathématiques pures		PILLET Emile	Physique industrielle
CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie		RASSAT André	Chimie systématique
CHATEAU Robert	Thérapeutique		RENARD Michel	Thermodynamique
CHENE Marcel	Chimie papetière		REULOS René	Physique industrielle
COEUR André	Pharmacie chimique		RINALDI Renaud	Physique
CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique		ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
COUDERC Pierre	Anatomie pathologique		SANTON Lucien	Mécanique
CRAYA Antoine	Mécanique		SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et hygiène
DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale		SENGEL Philippe	Zoologie
DEBELMAS Jacques	Géologie générale		SILBERT Robert	Mécanique des fluides
DEGRANGE Charles	Zoologie		SOUTIF Michel	Physique générale
DESRE Pierre	Métallurgie		TANCHE Maurice	Physiologie
DESSAUX Georges	Physiologie animale		TRAYNARD Philippe	Chimie générale
DODU Jacques	Mécanique appliquée		VAILLAND François	Zoologie
DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas		VALENTIN Jacques	Physique nucléaire
DREYFUS Bernard	Thermodynamique		VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
DUCROS Pierre	Cristallographie	Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
DUGOIS Pierre	Clinique de dermatologie et syphilligraphie	M.	VERAIN André	Physique
FAU René	Clinique neuro-psychiatrique	Mme	VEYRET Germaine	Géographie
FELICI Noël	Electrostatique	MM.	VEYRET Paul	Géographie
GAGNAIRE Didier	Chimie Physique		VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
GALISSOT François	Mathématiques pures		YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

BULLEMER Bernhard	Physique	M.	STEPHENS Michaël	Mathématiques appliquées
HANO JUN-ICHI	Mathématiques pures			

PROFESSEURS SANS CHAIRE

BEAUDOING André	Pédiatrie	MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques pures		COHEN Joseph	Electrotechnique
BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées		COUMES André	Radioélectricité
BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique		DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
BONNETAIN Lucien	Chimie minérale		DEPORTES Charles	Chimie minérale
			GAUTHIER Yves	Sciences biologiques

PROFESSEURS SANS CHAIRE (suite)

MM.	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
MM.	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	DE ROUGEMONT Jacques	Neurochirurgie
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mle	AGNIUS-DELORS Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKI Elie	Physique
	BENSAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BILLET Jean	Géographie
	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUVARD Maurice	Mécanique des fluides
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biolohie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Franis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	Joly Jean-René	Mathématiques pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques pures
MM.	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
	LACOUME Jean-Louis	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique nucléaire
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du solide
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mle	PIERY Yvette	Biologie animale
MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RENAUD Maurice	Chimie
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean-Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
MM.	SIDNEY STUARD	Mathématiques pures
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, sous la direction de Monsieur le Professeur BESSON, grâce à une bourse-thèse accordée par le Commissariat à l'Energie Atomique.

Je prie Monsieur le Professeur BESSON d'accepter ma profonde considération et l'expression de ma sincère reconnaissance pour la confiance qu'il m'a témoignée et pour les conseils qu'il m'a donnés tant au cours de mes recherches que pendant la rédaction du présent mémoire.

Mes vifs remerciements s'adressent à Monsieur le Professeur BONNETAIN, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrométallurgie de Grenoble et à Monsieur RAPP, Professeur à l'Ohio - State University, U.S.A. - pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'avoir bien voulu participer au jury de cette thèse.

Monsieur MARIN, Chef de la Section d'Etudes des Céramiques à base de Plutonium au DECPu/CEA Fontenay, m'a prodigué dès le début de mes travaux conseils et encouragements. Je lui exprime ma vive reconnaissance.

Je tiens à remercier Monsieur SARRAZIN, Maître Assistant à la Faculté des Sciences de Grenoble, qui m'a toujours accueilli avec la plus grande cordialité et dont la collaboration m'a été précieuse.

Que Monsieur PHILIPPOT, Ingénieur au CEN/Grenoble, qui m'a fait constamment bénéficier de sa grande expérience et de son soutien moral trouve ici l'expression de toute ma gratitude.

Ces recherches, commencées dans la Section de Métallurgie dirigée par Monsieur BLUM, se sont achevées auprès du Service d'Elaboration et de Radiométallurgie de Monsieur DELMAS, dans le Département de Métallurgie de Grenoble - Chef de Département, Monsieur BLIN - ; dans le même temps, trois Chefs de Laboratoire se sont succédé à la tête de l'équipe à laquelle j'étais rattaché : Messieurs MOREAU, PATTORET, PLUCHERY. En l'occurence, cela m'a permis de rencontrer et d'apprécier différents spécialistes.

Mes remerciements vont enfin à tous ceux qui m'ont apporté leur aide, plus particulièrement Mesdames APPOLONIA et CLAISSE du SER/DMG et Messieurs AMIC, ARRAGON, GARDES, LASNES, SORIEUL, VIVIER, mes camarades de laboratoire.

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I - REACTIONS EN PHASE SOLIDE DU TYPE $S_1 + S_2 \rightarrow S + G$

I. 1 - Généralités 4

I. 1. 1 - Influence de la température 4

I. 1. 2 - Paramètres relatifs à la phase gazeuse 5

I. 1. 3 - Paramètres qui affectent les réactants et leur mélange. 5

I. 2 - Grandeurs évolutives de la réaction et méthodes cinétiques expérimentales envisageables 6

I. 2. 1 - Grandeurs et méthodes relatives à l'évolution de la phase gazeuse 7

I. 2. 2 - Grandeurs et méthodes relatives à l'évolution des phases solides 8

CHAPITRE II - LE SYSTEME U-O-C - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

II. 1 - Caractéristiques des divers constituants du système U-O-C 11

II. 1. 1 - Graphite 11

II. 1. 2 - Monoxyde de carbone 12

II. 1. 3 - Dioxyde d'uranium 13

II. 1. 4 - Monocarbure d'uranium 15

II. 1. 5 - Dicarbure d'uranium 16

II. 2 - Définition des équilibres 20

II. 2. 1 - Résultats expérimentaux 20

II. 2. 2 - Calcul des équilibres thermodynamiques 26

II. 3 - Cinétique de la formation des carbures d'uranium 29

CHAPITRE III - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

	Pages
III. 1 - Four haute température sous vide ou atmosphère non polluée	35
III. 1. 1 - Le four et ses accessoires	35
III. 1. 2 - Système d'admission et de pompage des gaz	37
III. 1. 3 - Instruments de mesure équipant le four	38
III. 1. 4 - Alimentation électrique et régulation thermique	39
III. 1. 5 - Performances	40
III. 2 - Peson enregistreur à ressort	40
III. 2. 1 - Description	41
III. 2. 2 - Caractéristiques et performances du modèle réalisé	43

CHAPITRE IV - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CINETIQUE DE LA REACTION : $"UO_2 + 4C \rightleftarrows "UC_2 + 2\ CO$

IV. 1 - Mise en oeuvre des matières premières	44
IV. 1. 1 - Le creuset	44
IV. 1. 2 - Le monoxyde de carbone	44
IV. 1. 3 - Le graphite	44
IV. 1. 4 - Le dioxyde d'uranium	45
IV. 2 - Conditions et procédures expérimentales	66
IV. 2. 1 - Conditions expérimentales	46
IV. 2. 2 - Procédure expérimentale	47
IV. 3 - Résultats expérimentaux	49
IV. 3. 1 - Résultat des études préliminaires	49
IV. 3. 2 - Nature des produits de la réaction	52
IV. 3. 3 - Loi cinétique	54
IV. 3. 4 - Influence de la pression et de la température sur la constante de vitesse	56

CHAPITRE V - INTERPRETATION DES RESULTATS

	Pages
V. 1 - Hypothèses structurales	58
V. 1. 1 - Rappels	58
V. 1. 2 - Défauts présents dans le dicarbure	59
V. 1. 3 - Hypothèses relatives adoptées	62
V. 2 - Formulation des demi-réactions d'interface	63
V. 2. 1 - Transformation du dioxyde	63
V. 2. 2 - Demi-réactions élémentaires	64
V. 2. 3 - Demi-réactions proprement dites	68
V. 3 - Mécanismes possibles pour la réaction étudiée	74
V. 3. 1 - Nature du processus limitant	74
V. 3. 2 - Demi-réactions associées possibles	74
V. 3. 3 - Influence de la pression sur la constante de vitesse	76
V. 3. 4 - Influence de la température	80
V. 4 - Mécanismes adoptés pour la réaction étudiée	81
CONCLUSION	83
ANNEXE I - Principe et qualités du peson enregistreur à ressort hélicoïdal	A1
ANNEXE II - Diffusion de CO gazeux à travers le dicarbure poreux	A9
ANNEXE III - Diffusion en phase solide	A14
BIBLIOGRAPHIE	

INTRODUCTION - BUT DE L'ETUDE

Etant donné l'importance grandissante de la chimie de l'état solide, il a paru intéressant de chercher à préciser la cinétique de réactions entre phases condensées. Comme ce travail a été entrepris dans les laboratoires du C.E.A. à une époque où les programmes relatifs aux carbures d'uranium occupaient une place importante, c'est l'étude cinétique de la réduction carburante des oxydes d'uranium qui a été envisagée. Bien que ce choix entraîne de nombreuses difficultés, cette réaction présente en effet à différents titres un intérêt qui en justifie l'étude.

Il y a quelques années, l'emploi des carbures d'uranium comme combustibles nucléaires pour des réacteurs fonctionnant à température élevée semblait beaucoup plus avantageux que celui des oxydes. En effet leur teneur en uranium et leur conductivité thermique sont supérieures . En outre, ils présentent un faible gonflement macroscopique sous irradiation. Divers modes de préparation avaient été envisagés, tous conduisent à un mélange de mono et de dicarbure, mais seule la réduction carburante sous vide du dioxyde d'uranium par le carbone a été industrialisée. Des carbures dont la teneur en poids en carbone s'étend de 4,4 à 8 % ont été ainsi préparés.

Actuellement, l'emploi des carbures en tant que combustibles nucléaires n'est plus guère envisagé par suite de leur trop grande réactivité chimique entraînant une conservation difficile, une corrosion en cas de rupture de gaine et éventuellement une incompatibilité avec les matériaux de gainage.

Cependant l'étude des réactions de carbothermie reste d'actualité au point de vue compatibilité entre le dioxyde d'uranium et le carbone. En effet, dans un nouveau type de combustible pour réacteurs "haute température", des billes constituées d'un coeur d'oxyde enrobé dans diverses couches étanches de carbures et de graphite, des réactions peuvent se produire entraînant la formation de carbures d'uranium et de monoxyde de carbone, d'où la rupture des couches assurant l'étanchéité.

De telles réactions, du type solide-solide, dépendent de facteurs beaucoup plus nombreux qu'une réaction en phase unique et même qu'une réaction gaz-solide. En particulier de nombreux facteurs modifient la nature des produits qui entrent en jeu. Cela est vrai tout spécialement pour le dioxyde et les carbures d'uranium dont les écarts à la stoechiométrie sont variables. L'étude de l'influence de ces facteurs a permis d'énoncer des règles pratiques quant à la fabrication des produits de la réaction. Mais elle présente aussi un intérêt au point de vue fondamental lorsqu'il est possible de mesurer et de reproduire ces facteurs avec précision.

Or les études cinétiques dans le système U-O-C effectuées à ce jour ont été réalisées soit sous vide, soit sous pression de gaz inerte, mais jamais sous une pression partielle de monoxyde de carbone parfaitement définie. Dans de telles conditions, il n'est pas surprenant que les produits de la réaction soient constitués d'un mélange de carbures de composition très variable, et non pas d'une phase solide unique comme le prévoit l'étude thermodynamique du système.

Dans le présent travail nous allons essayer de définir, en fonction de la pression de la phase gazeuse et de la température, la cinétique propre de la réaction de carboréduction du dioxyde d'uranium :

$$UO_2 + 4\ C \rightarrow UC_2 + 2\ CO$$

Cette étude comprendra les parties suivantes :

- Généralités sur les réactions du type solide-solide méthodes d'étude envisageables.

- Données thermodynamiques relatives aux constituants du système U-O-C et à leurs réactions.

- Etude bibliographique de la cinétique des réactions étudiées.

- Dispositif expérimental utilisé dans ce travail .

- Résultats obtenus et essai d'interprêtation.

CHAPITRE I

LES REACTIONS EN PHASE SOLIDE DU TYPE :

$$S_1 \text{ (solide)} + S_2 \text{ (solide)} \rightarrow S \text{ (solide)} + G \text{ (gaz)}$$

I.1 - GENERALITES

La réaction dont nous nous proposons l'étude cinétique est une réaction hétérogène du type :

$$S_1 + S_2 \rightarrow S + G$$

Cette réaction doit être considérée comme réversible, et à toute température il lui correspond une pression d'équilibre P_o. Dans nos expériences la pression partielle P du gaz G dans la phase gazeuse sera évidemment inférieure à P_o.

De telles réactions sont beaucoup moins connues sur le plan théorique que les simples réactions de fixation d'un gaz. Néanmoins il est possible, dans une certaine mesure, de préciser les facteurs susceptibles d'influencer leur vitesse.

Ces facteurs sont respectivement la température, la nature et la pression de la phase gazeuse, les paramètres susceptibles d'affecter les réactants solides.

I.1.1 - Influence de la température

L'étude de l'influence de la température sur la vitesse de réaction permet souvent d'évaluer une énergie d'activation qui renseigne, dans une certaine mesure, sur le processus limitant. Elle met aussi en évidence un changement éventuel de precessus dans le domaine de température exploré.

I.1.2 - Paramètres relatifs à la phase gazeuse

L'existence de l'équilibre :

$$S_1 + S_2 \rightleftarrows S + G$$

entraîne une relation :

$$P_o = f(T)$$

qui correspond dans un diagramme pression-température à une courbe séparant le plan en deux régions. Si plusieurs réactions sont thermodynamiquement possibles à partir des phases condensées initiales, les courbes correspondantes permettront de délimiter les domaines de chaque réaction. Dans chacun de ces domaines, c'est-à-dire pour une réaction bien déterminée la vitesse dépend certainement de la pression (éventuellement de façon négligeable). Par analogie avec les réactions de fixation d'un gaz [1] on peut penser que la loi de pression donnera des renseignements sur la nature du mécanisme réactionnel. En particulier l'expression de la vitesse doit contenir le terme $(P_o - P)$ d'écart à l'équilibre, ce qui montre qu'une diminution de la pression P doit augmenter cette vitesse.

Enfin, la présence d'une atmosphère gazeuse, même chimiquement inerte vis-à-vis des réactants, peut modifier la cinétique de la réaction. Ce gaz peut s'adsorber sur les produits solides : l'activité superficielle des phases condensées se trouve ainsi modifiée et le dégagement du gaz produit par la réaction entravé. Il intervient aussi un autre phénomène : la diffusion du gaz réactionnel à travers un gaz étranger.

I.1.3 - Paramètres qui affectent les réactants et leur mélange

Pour réagir, les solides de départ doivent d'abord être mis en contact, ensuite la poursuite de la réaction nécessite l'établissement d'un flux de particules (ioniques, atomiques ou moléculaires) d'une part à travers la phase solide qui s'édifie entre les réactifs de départ, d'autre part hors des phases solides présentes (dégagement gazeux).

Tous les facteurs qui contribuent directement ou indirectement à une modification de l'énergie interne ou superficielle des réactifs solides interviennent :

* Histoire de l'échantillon, essentiellement mode de préparation et traitements thermiques subis.
* Pureté des produits utilisés, en particulier écarts à la stoechiométrie et existence de défauts dans le réseau cristallin : lacunes, dislocations, interstitiels, ions étrangers.
* Forme et taille des grains, grandeurs qui interviennent d'une part dans l'adsorption des gaz et déterminent d'autre part la surface de contact entre les réactifs.
* Homogénéité du mélange .
* Proportion initiale des réactifs.
* Masses totales, forme et compacité du mélange réactionnel qui agissent sur la diffusion de la phase gazeuse produite.

I.2 - GRANDEURS EVOLUTIVES DE LA REACTION ET METHODES CINETIQUES EXPERIMENTALES ENVISAGEABLES

La réaction envisagée se caractérise par la création de molécules gazeuses et par la formation d'un nouveau solide dont la quantité croît en fonction du temps alors que les phases solides initiales disparaissent. En conséquence, les caractéristiques et les propriétés physiques et chimiques du mélange vont évoluer. En suivant l'évolution d'au moins l'une d'entre elles il est possible, en principe, de connaître l'avancement instantané de la réaction. Toute méthode qui permet de suivre avec suffisamment de précision l'une des grandeurs évolutives de la réaction est une méthode d'étude cinétique envisageable.

Tous les facteurs qui contribuent directement ou indirectement à une modification de l'énergie interne ou superficielle des réactifs solides interviennent :

* Histoire de l'échantillon, essentiellement mode de préparation et traitements thermiques subis.
* Pureté des produits utilisés, en particulier écarts à la stoechiométrie et existence de défauts dans le réseau cristallin : lacunes, dislocations, interstitiels, ions étrangers.
* Forme et taille des grains, grandeurs qui interviennent d'une part dans l'adsorption des gaz et déterminent d'autre part la surface de contact entre les réactifs.
* Homogénéité du mélange .
* Proportion initiale des réactifs.
* Masses totales, forme et compacité du mélange réactionnel qui agissent sur la diffusion de la phase gazeuse produite.

I.2 - GRANDEURS EVOLUTIVES DE LA REACTION ET METHODES CINETIQUES EXPERIMENTALES ENVISAGEABLES

La réaction envisagée se caractérise par la création de molécules gazeuses et par la formation d'un nouveau solide dont la quantité croît en fonction du temps alors que les phases solides initiales disparaissent. En conséquence, les caractéristiques et les propriétés physiques et chimiques du mélange vont évoluer. En suivant l'évolution d'au moins l'une d'entre elles il est possible, en principe, de connaître l'avancement instantané de la réaction. Toute méthode qui permet de suivre avec suffisamment de précision l'une des grandeurs évolutives de la réaction est une méthode d'étude cinétique envisageable.

I.2.1 - Grandeurs et méthodes relatives à l'évolution de la phase gazeuse

Le système étudié peut être fermé (accumulation) ou ouvert (échappement). Deux cas sont alors à considérer :

2.1.1 - Système fermé

Le nombre de molécules gazeuses augmente dans l'enceinte. L'accumulation de gaz se traduit par un accroissement de pression, mesurable grâce aux techniques de la

. Manométrie

Mais d'autres méthodes sont aussi envisageables :

. Chromatographie

. Mesure de masse volumique

. Mesure de conductivité thermique

. Spectrométrie

- d'absorption de rayonnements (rayonnements β ou γ, rayons X, infrarouge et éventuellement ultrasons)
- de masse
- d'émission de rayonnements α, β ou γ.

L'emploi de ces deux dernières techniques nécessite le marquage des molécules gazeuses provenant de la réaction, opération réalisable par l'emploi de mélanges isotopiques pour l'un des réactifs solides initiaux.

2.1.2 - Système ouvert

Un flux gazeux sort de l'enceinte dans laquelle le nombre de molécules est maintenu constant.

Dans ce cas, il semble indiqué de faire appel à des

. Mesures de débit

Elles peuvent être obtenues grâce aux méthodes précemment énumérées. Mais il est également possible d'employer d'autres méthodes comme celle de torsion-effusion ou d'accumulation. Cette dernière consiste à collecter le gaz produit dans un réservoir préalablement vidé et à en déterminer la quantité.

I.2.2 - Grandeurs et méthodes relatives à l'évolution des phases solides

Au cours de la réaction envisagée, la masse du mélange de produits solides diminue par suite du dégagement gazeux, et la proportion des diverses phases évolue. En conséquence, les propriétés extensives et intensives relatives au mélange lui-même vont changer. Il en est de même pour les propriétés extensives relatives à l'une des phases solides.

2.2.1 - Propriétés extensives relatives au mélange

* Masse totale

La détermination instantanée de la masse de l'échantillon est possible en utilisant les techniques de la

. gravimétrie

* Volume total

Une méthode consistant à suivre les faibles variations de dimensions de l'échantillon est envisageable. C'est la

. dilatométrie

2.2.2 - Propriétés intensives du mélange

* Densité

Sa variation peut être reliée au pouvoir absorbant du mélange solide vis-à-vis d'un rayonnement : γ en particulier. On utilise la

. spectrométrie d'absorption

* Conductivité thermique et électrique

Ces conductivités sont respectivement mesurables par

. calorimétrie

et par

. mesures électriques

* Composition

Sa détermination directe, instantanée est pratiquement impossible. Il faut procéder de façon discontinue : après des temps de traitement déterminés, les produits de la réaction sont trempés.

Deux méthodes quantitatives sont possibles :

. Analyse chimique

. Mesures micrographiques

2.2.3 - Propriétés extensives relatives à l'une des phases solides

L'analyse pondérale d'un seul des réactants permet la connaissance du degré d'avancement de la réaction à un temps donné. La seule possibilité semble

. l'analyse chimique.

Sauf si l'un des produits de départ

- se distingue de façon visible : des mesures géométriques - après trempe - sont accessibles par

. micrographie

- ou possède des atomes radioactifs qui passent lors de la réaction sous forme gazeuse : l'activité du solide considéré décroît alors au cours du temps.

On utilisera la

. spectrométrie d'émission (α, β ou γ)

CHAPITRE II

LE SYSTEME U-O-C

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

II.1 - CARACTERISTIQUES DES DIVERS CONSTITUANTS DU SYSTEME U-O-C

Nous résumons ici certaines caractéristiques thermodynamiques et structurales des constituants C, CO, UO_2, UC et UC_2 du système U-O-C.

II.1.1 - Graphite

Les fonctions thermodynamiques pour le graphite solide consignées dans le tableau suivant proviennent des tables J.A.N.A.F. [2].

TABLEAU I

FONCTIONS THERMODYNAMIQUES POUR LE GRAPHITE

T (K)	C_P° cal/mole/deg.	S_T° cal/mole/deg.	$-(G_T^\circ - H_o^\circ)/T$ cal/mole/deg.
1500	5,669	8,050	4,348
1600	5,721	8,417	4,591
1700	5,765	8,765	4,827
1800	5,803	9,096	5,055
1900	5,836	9,411	5,276
2000	5,865	9,711	5,490
2100	5,891	9,998	5,698
2200	5,914	10,272	5,900
2300	5,936	10,536	6,095
2400	5,956	10,789	6,286
2500	5,974	11,032	6,471

II.1.2 - Monoxyde de carbone

1.2.1 - Fonctions thermodynamiques

Elles sont extraites des tables J.A.N.A.F. [2]. Nous les avons partiellement reproduites dans le tableau suivant.

TABLEAU II

FONCTIONS THERMODYNAMIQUES POUR LE MONOXYDE DE CARBONE

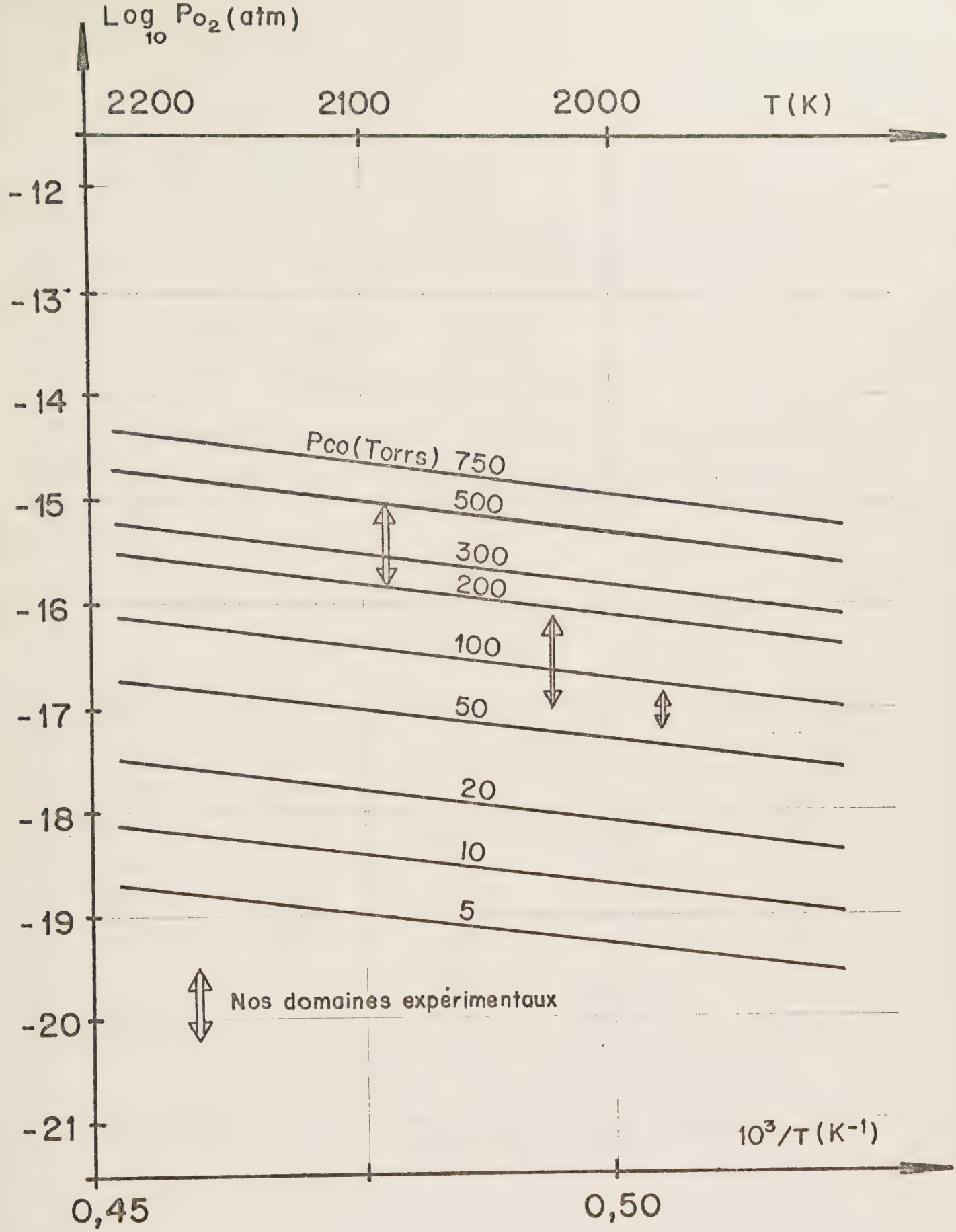
T (K)	C_P° cal/mole/deg.	S_T° cal/mole/deg.	$-(G_T^\circ - H_\circ^\circ)/T$ cal/mole/deg.
1500	8,417	59,348	53,158
1600	8,480	59,893	53,562
1700	8,535	60,409	53,950
1800	8,583	60,898	54,322
1900	8,626	61,363	54,681
2000	8,664	61,807	55,026
2100	8,698	62,230	55,359
2200	8,728	62,635	55,680
2300	8,756	63,024	55,991
2400	8,791	63,397	56,292
2500	8,804	63,756	56,584

La valeur adoptée pour l'enthalpie standard de formation ($H_\circ^\circ$) est - 26400 cal/mole [2].

1.2.2 - Pressions partielles d'oxygène en équilibre avec C et CO

Les données thermodynamiques, indiquées dans les tableaux I et II, du monoxyde de carbone gazeux et du carbone sous forme de graphite permettent l'estimation de la pression partielle d'oxygène en équilibre avec les phases CO et graphite, en fonction de la température et de la pression de CO.

Nous avons reporté quelques uns de ces résultats sur la figure 1 .



EQUILIBRE $C + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO$

Pressions partielles d'oxygène

Fig:1

1.2.3 - Données structurales

Dans le monoxyde de carbone, l'oxygène et le carbone sont liés par une triple liaison . La distance internucléaire est de 1,128 Å.

II.1.3 - Dioxyde d'uranium

1.3.1 - Fonctions thermodynamiques

Les données thermodynamiques relatives au dioxyde d'uranium solide, pour la composition stoechiométrique, sont celles proposées par PATTORET [3]

TABLEAU III

FONCTIONS THERMODYNAMIQUES POUR LE DIOXYDE D'URANIUM SOLIDE

T (K)	C°_P cal/mole/deg.	$H^\circ_T - H^\circ_o$ cal/mole	S°_T cal/mole/deg.	$-(G^\circ_T - H^\circ_o)/T$ cal/mole/deg.
1500	21,07	26277	49,74	32,22
1600	21,58	28408	51,12	33,36
1700	21,18	30595	52,45	34,45
1800	22,85	32846	53,74	35,49
1900	23,61	35169	54,99	36,48
2000	24,45	37572	56,23	37,44
2100	25,38	40062	57,45	38,37
2200	26,38	42650	58,65	39,26
2300	27,47	45342	59,85	40,14
2400	28,63	48146	61,04	40,98
2500	29,88	51071	62,24	41,81

L'enthalpie standard de formation (H°_o) vaut : - 258600 cal/mole.

1.3.2 - Dioxyde d'uranium en présence d'oxygène

ANDERSON et Coll. [4] ainsi que ROTHWELL [5] ont indiqué l'existence, à haute température, en atmosphère réductrice, de dioxyde d'uranium non stoechiométrique par défaut d'oxygène.

Par la suite, des diagrammes d'équilibre (pression partielle d'oxygène en fonction de la température) pour des oxydes d'uranium déficitaires en oxygène ont été établis pour des oxydes de composition voisine de O/U = 2 . Les résultats de TETENBAUM et HUNT [6] ainsi que ceux de PATTORET [3] sont partiellement représentés sur la figure 2.

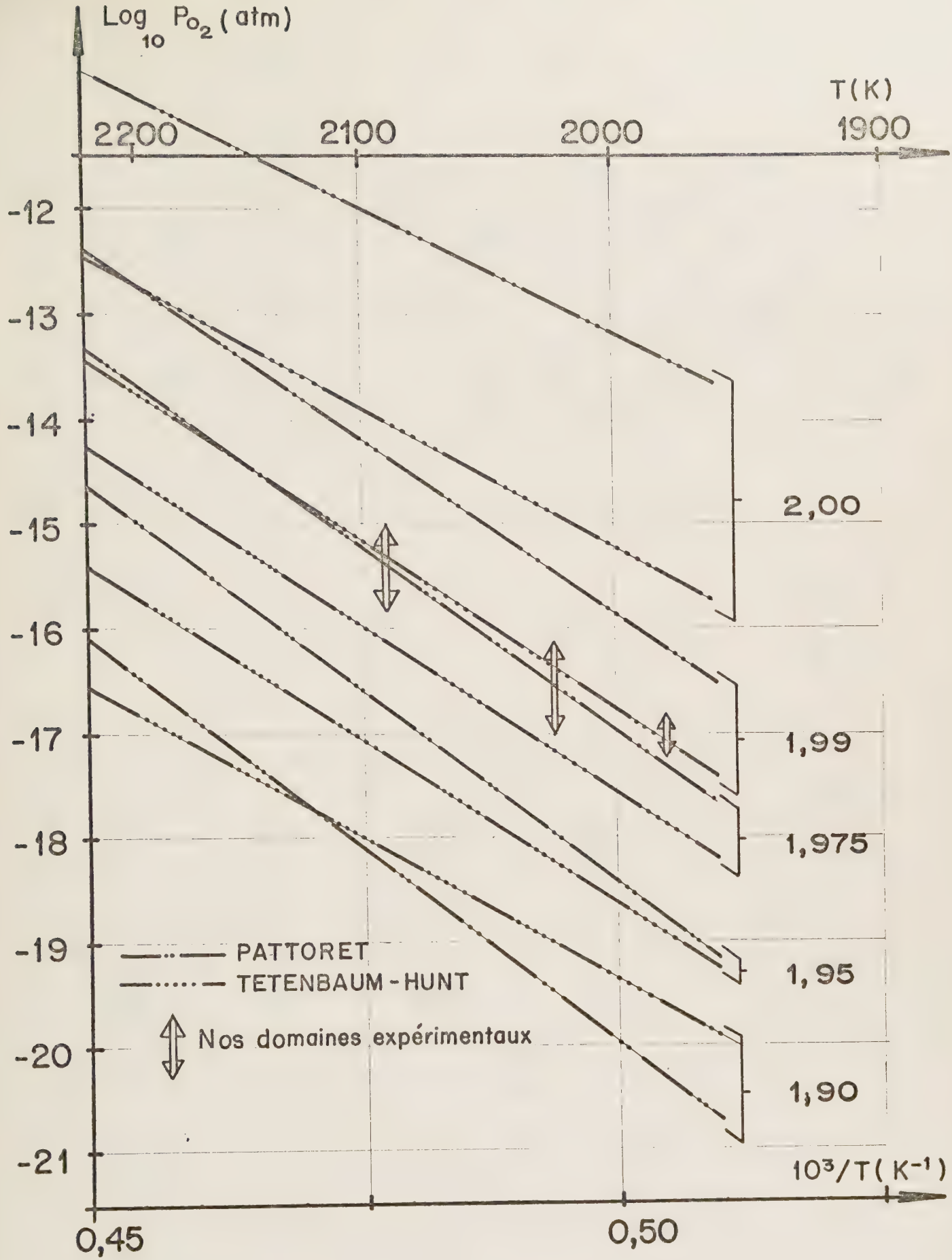
1.3.3 - Structure cristalline du dioxyde d'uranium stoechiométrique

i. Description

Le dioxyde d'uranium stoechiométrique possède une structure cubique à faces centrées du type CaF_2. Il peut être décrit comme résultant d'un empilement cubique d'ions oxygène O^{2-}. La moitié des sites cubiques, définis par rapport au sous réseau oxygène, est occupée par un ion U^{4+}, l'autre moitié par des lacunes. Par rapport à l'uranium les lacunes se trouvent dans des sites octaédriques, les oxygènes occupent des sites tétraédriques (voir figure 3).

ii. Paramètre - Densité théorique

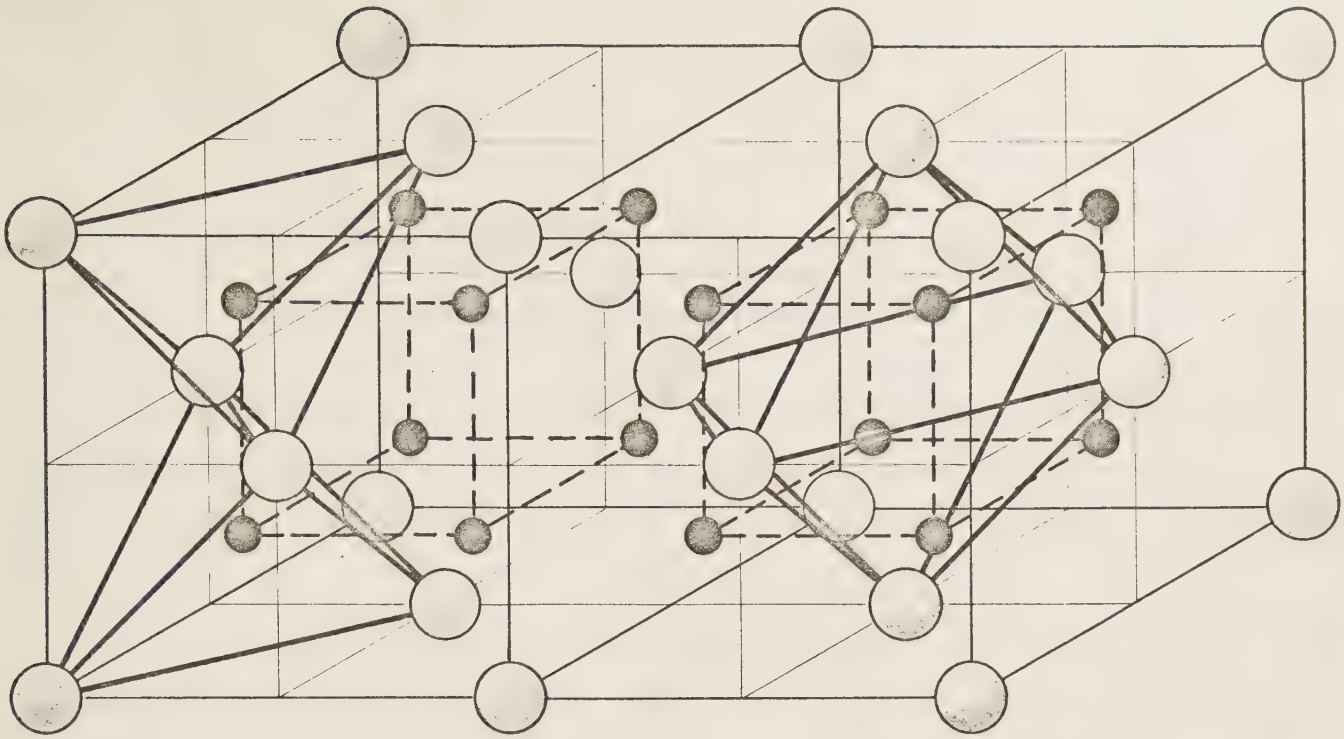
La valeur adoptée pour le paramètre à température ordinaire est $a_0 = 5,470$ Å ce qui correspond à une densité théorique de 10,952 g/cm^3. Selon BALDOCK et al. [7], à 1850°C le paramètre mesure 5,58 Å, la densité : 10,32 g/cm^3.



DIOXYDE D'URANIUM

Pressions partielles d'oxygène

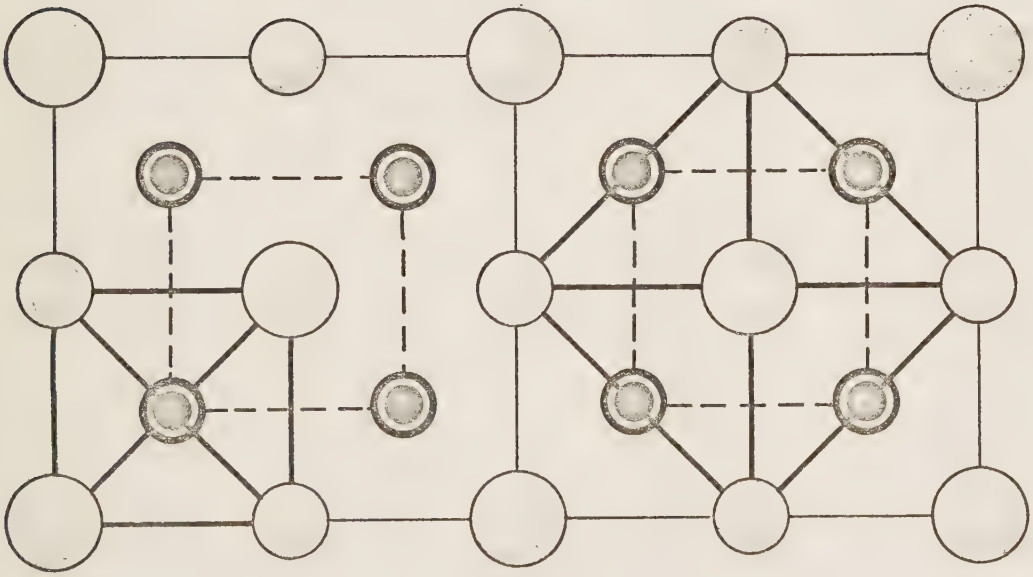
Fig:2



Perspective

U

O



U { Cote O / Cote 1/2

O { Cote 1/4 / Cote 3/4

Projection

STRUCTURE DU DIOXYDE D'URANIUM

Fig: 3

II.1.4 - Monocarbure d'uranium

1.4.1 - Données thermodynamiques

Le système uranium-carbone a été décrit en détail par STORMS [8]. Plusieurs diagrammes de phases ont été proposés. Nous ne retiendrons que ceux de BENZ [9] et de LAUGIER [10], que nous avons reproduits sur la figure 4.

Les valeurs des fonctions thermodynamiques pour le monocarbure d'uranium sont celles proposées par PATTORET [3] et STORMS et HUBER [11].

TABLEAU IV

FONCTIONS THERMODYNAMIQUES POUR LE MONOCARBURE D'URANIUM [3]

T (K)	C_P° cal/mole/deg.	$H_T^\circ - H_\circ^\circ$ cal/mole	S_T° cal/mole/deg.	$-(G_T^\circ - H_\circ^\circ)/T$ cal/mole/deg.
1500	15,7	19640	36,90	23,80
1600	16,1	21240	37,94	24,66
1700	16,6	22870	38,93	25,48
1800	17,1	24560	29,88	26,23
1900	17,5	26290	40,81	26,97
2000	18,0	28060	41,72	27,69
2100	18,5	29890	42,61	28,38
2200	18,9	31750	43,48	29,05
2300	19,4	33660	44,33	29,70
2400	19,8	35640	45,16	30,31
2500	20,3	37650	45,99	30,94

Enthalpie libre de formation $H_\circ^\circ$ = - 23600 cal/mole [11]

1.4.2 - Structure cristalline

Le monocarbure d'uranium a une structure cubique, type NaCl, (figure 5), son paramètre est a_0 = 4,9605 Å, sa densité cristallographite 13,63 g/cm^3 à température ordinaire.

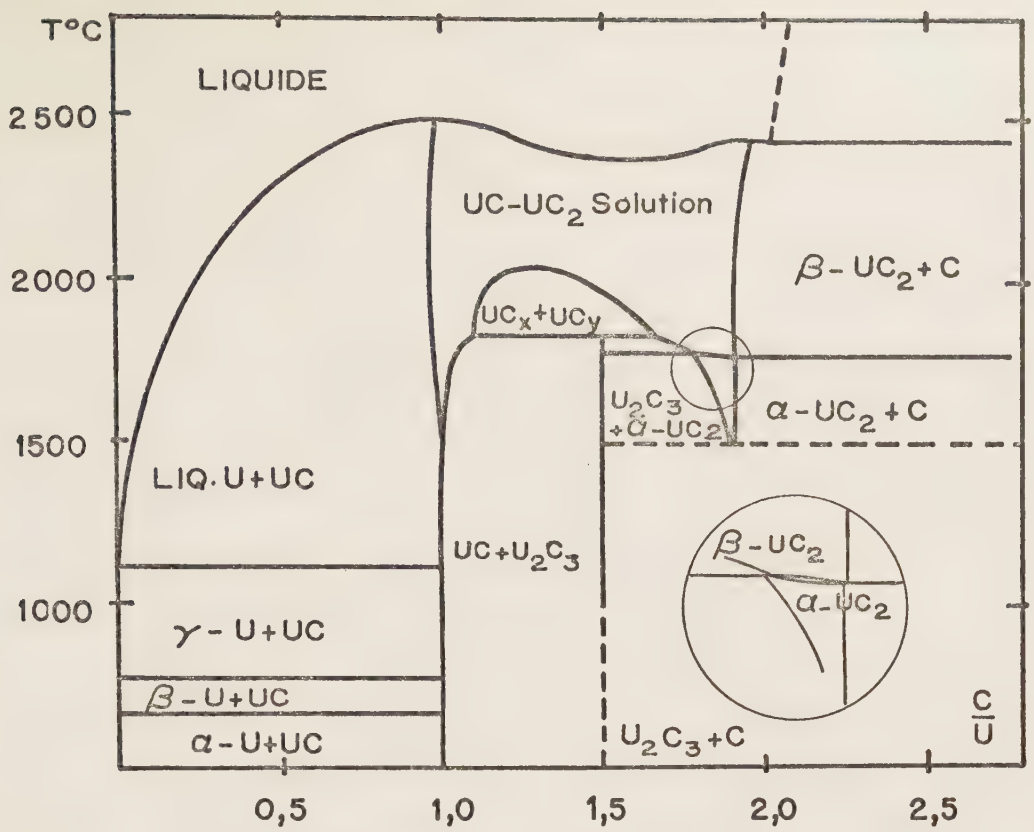


DIAGRAMME DE PHASES DU SYSTEME U-C
d'aprés BENZ et Coll.

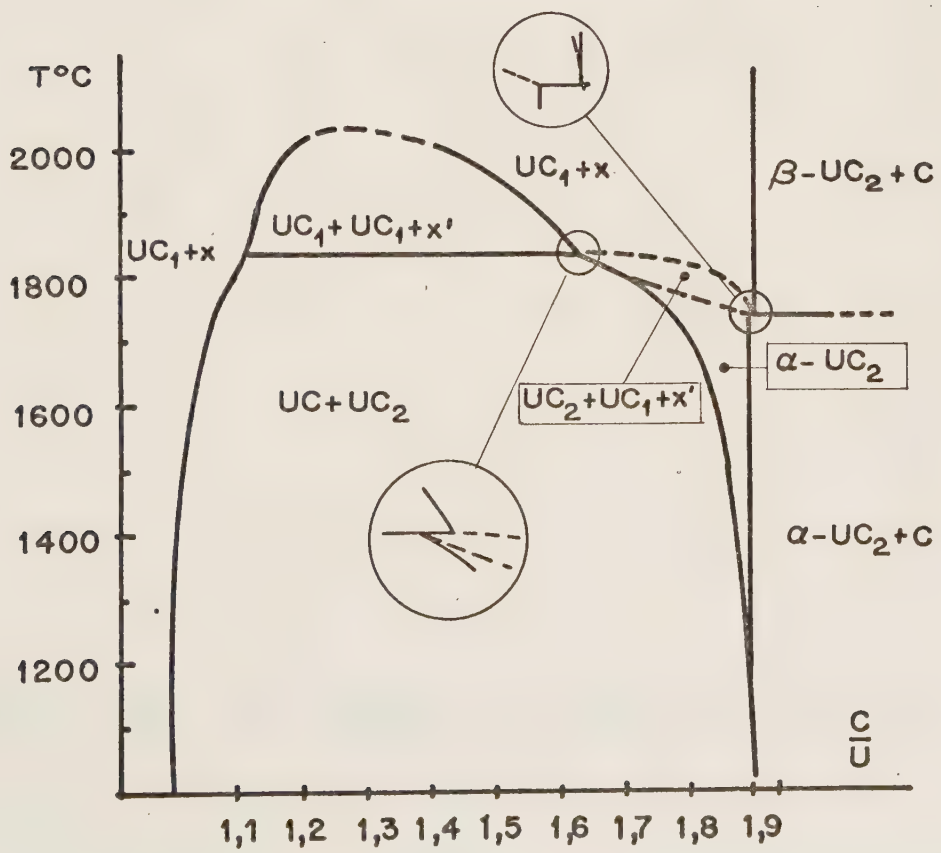
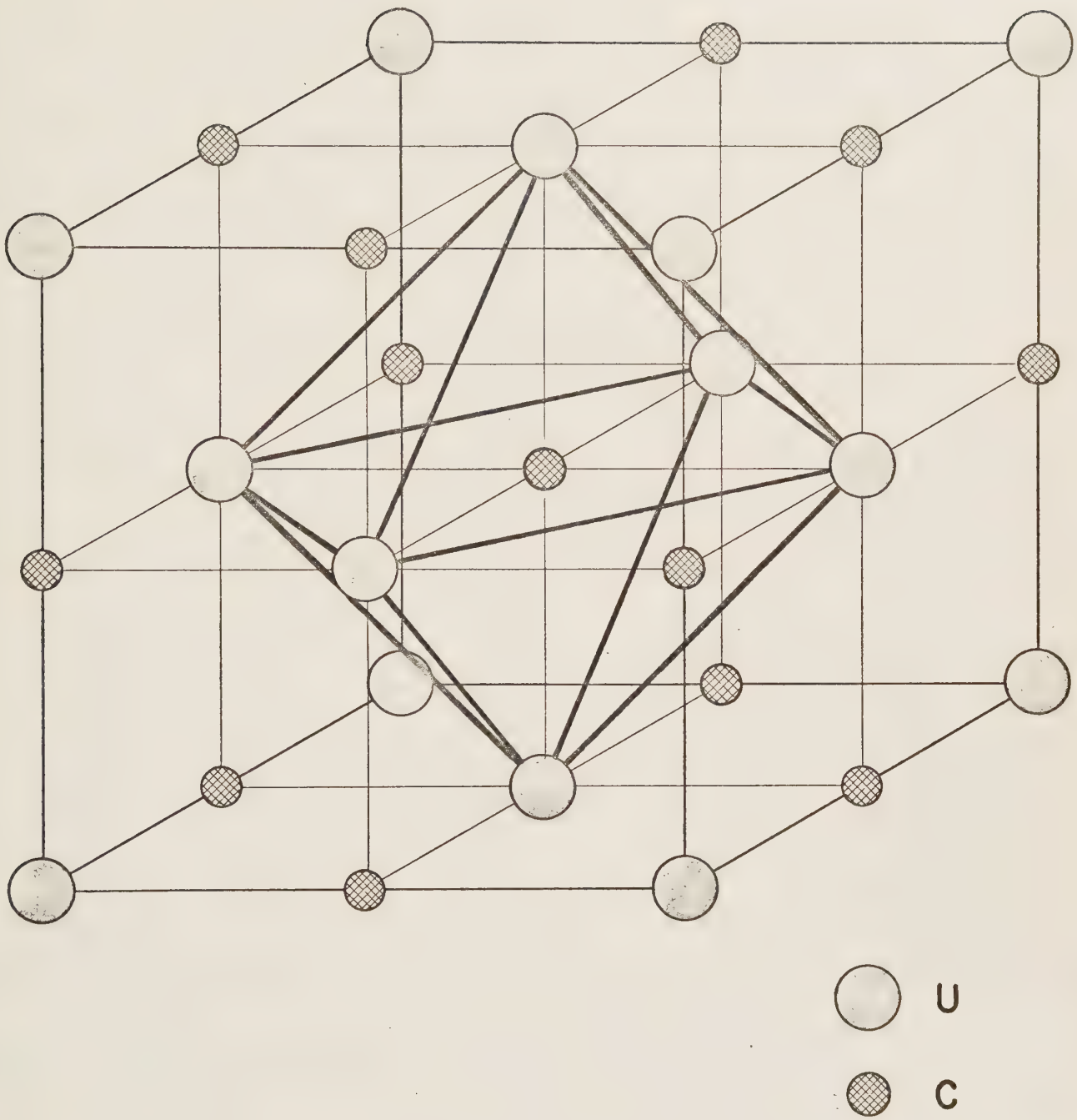


DIAGRAMME METASTABLE UC-UC$_2$
d'aprés LAUGIER et BLUM

Fig:4



STRUCTURE DU MONOCARBURE D'URANIUM

Fig:5

II.1.5 - Dicarbure d'uranium

1.5.1 - Fonctions thermodynamiques

Les valeurs des fonctions thermodynamiques pour le dicarbure d'uranium (C/U = 1,93) sont celles proposées par PATTORET [3].

Elles sont indiquées dans le tableau suivant :

TABLEAU V

FONCTIONS THERMODYNAMIQUES POUR LE DICARBURE D'URANIUM : $UC_{1,93}$

T (K)	C_P° cal/mole/deg.	$H_T^\circ - H_\circ^\circ$ cal/mole	S_T° cal/mole/deg.	$-(G_T^\circ - H_\circ^\circ)/T$ cal/mole/deg.
1500	24,3	26060	46,39	29,02
1600	25,6	28550	48,00	30,16
1700	27,0	31170	49,59	31,25
1800	28,5	33940	51,17	32,31
1900	30,2	36880	52,76	33,24
2000	32,0	39980	54,35	34,36
2100	29,4	45610	57,10	35,38
2200	29,4	48550	58,47	36,40
2300	29,4	51500	59,78	37,39
2400	29,4	54440	61,03	38,35
2500	29,4	57380	62,23	39,28
2600	29,4	60331	63,39	40,19

La valeur adoptée pour l'enthalpie standard de formation ($H_\circ^\circ$ cal/mole) est celle donnée par HUBER et Coll. [12]

$$(H_\circ^\circ)_{UC_{1,93}} = -21600 \pm 1400$$

1.5.2 - Dicarbure d'uranium en présence de carbone

Dans le domaine de composition où coexistent les deux phases solides graphite et dicarbure d'uranium, le dicarbure d'uranium existe sous deux variétés allotropiques, l'une stable à basse température de symétrie quadratique, l'autre de symétrie cubique.

Pour BENZ, la composition du dicarbure en présence de carbone reste inchangée lors de la transition de la phase quadratique à la phase cubique et demeure constante de 1500 à 1850°C (C/U = 1,905). Pour LAUGIER la composition de ce dicarbure est également constante et égale à 1,905 de 1100 à 1755°C mais augmente brusquement bien que faiblement à la température de transition (C/U $\simeq$ 1,91).

1.5.3 - Structure cristalline

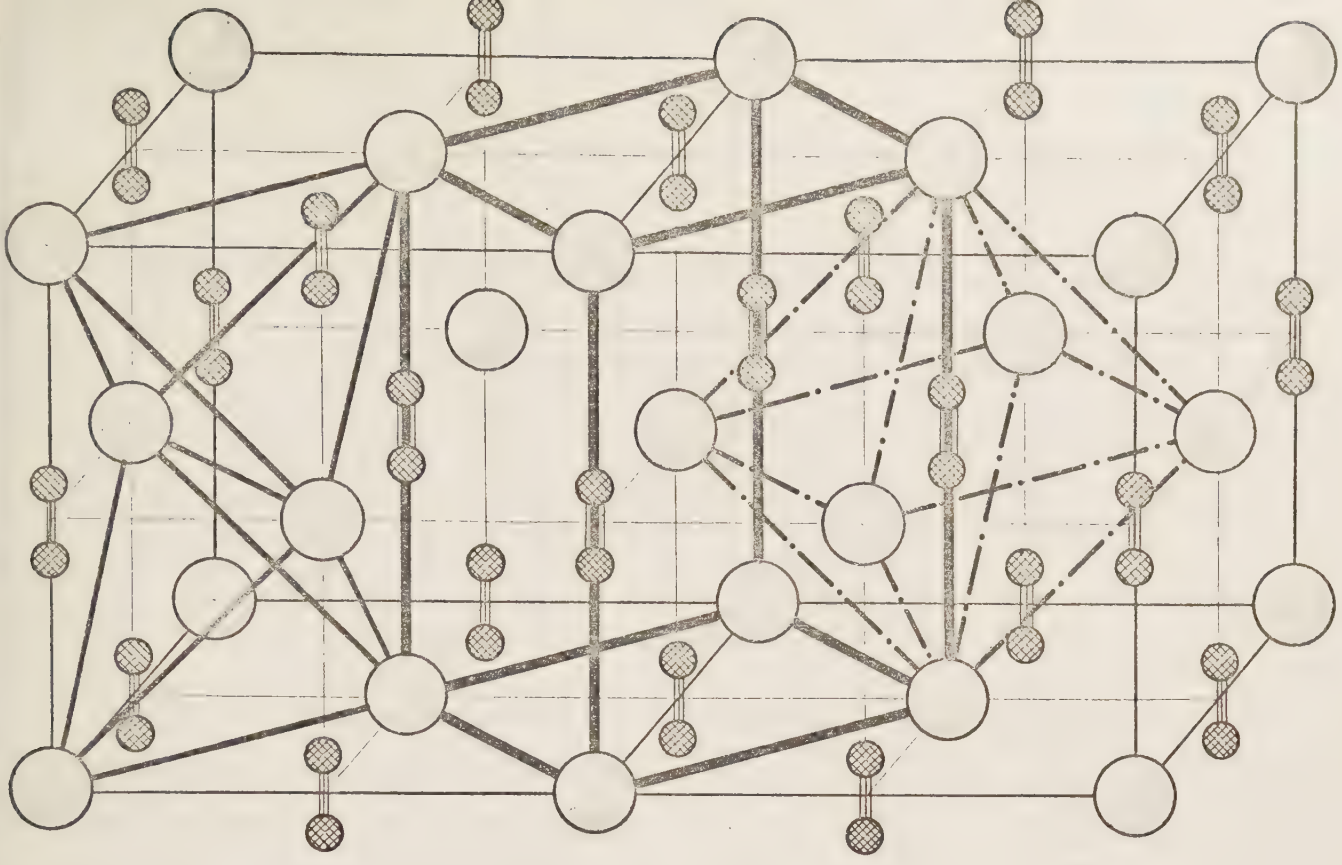
(voir figure 6)

i. Les deux variétés allotropiques du dicarbure d'uranium

- Variété α : dicarbure de symétrie quadratique.

La structure de cette phase est du type CaC_2. Les atomes de carbone sont liés deux à deux, la distance carbone-carbone est de 1,34 Å, ce qui correspond à une double liaison. Les doublets carbone sont en position octaédrique et à température ordinaire ils sont allongés suivant l'axe c. (ATOJI et MEDRUD [13] et AUSTIN [14]).

Diverses mesures de paramètre de cette phase quadratique en présence de graphite ont été réalisées. Les valeurs les plus récentes et



STRUCTURE QUADRATIQUE

Sites octoédrique et tétraédrique

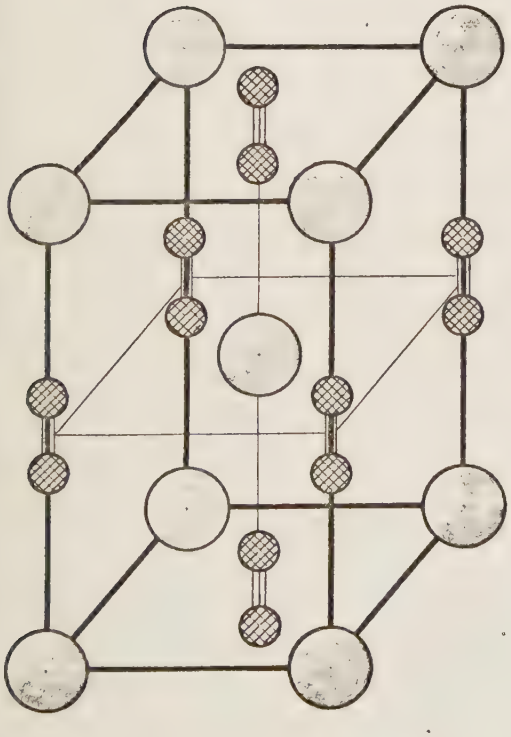
U

Groupement C_2

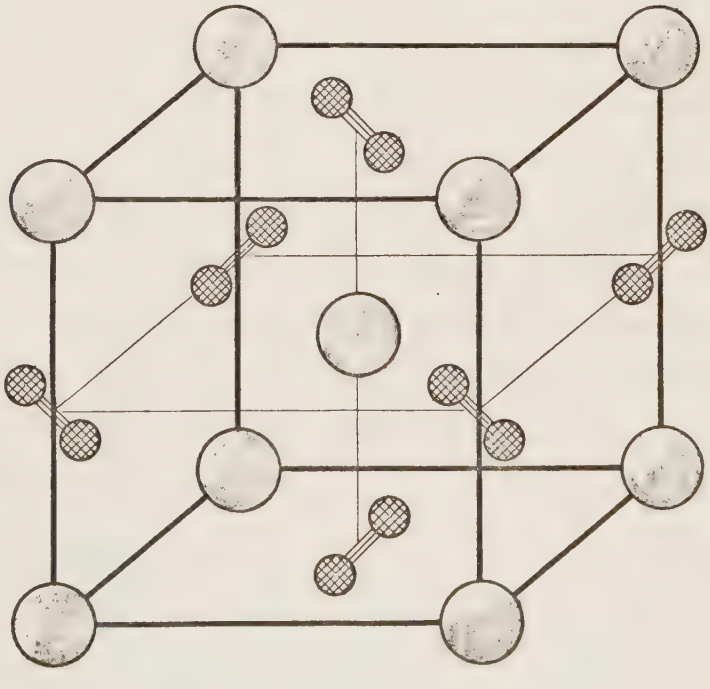
Site octoédrique

Site tétraédrique

Maille élémentaire



UC_2 α, Quadratique



UC_2 β, Cubique

STRUCTURES DU DICARBURE D'URANIUM

Fig:6

obtenues à températures élevées sont rassemblées dans le tableau suivant :

Auteur Ref.	a	c	T°C
BOWMAN [15]	3,633	6,036	1700
LAUGIER [10]	3,643	6,030	1750
PIALOUX [16]	3,649	6,018	1769

Au-dessus de 1200°C, c diminue alors que a augmente, lorsque la température croît. La composition demeurant constante lors de l'élévation de température, LAUGIER, pour expliquer ces variations imagine que le doublet carbone oscille à l'intérieur d'un cône dont l'axe de révolution est l'axe quaternaire, l'amplitude des oscillations croissant avec la température.

A température ordinaire on admet pour le dicarbure quadratique une densité cristallographique égale à 11,68 g/cm^3 ; à 1750°C elle est voisine de 10,90.

- Variété β : dicarbure de symétrie cubique

La structure de cette phase a longtemps été discutée. Depuis les travaux de BOWMAN et al. [15] réalisés à haute température par diffraction neutronique, on considère que cette phase cubique est du type NaCl. Les atomes d'uranium forment un sous réseau cubique à faces centrées, les carbones réunis en doublets occupent les sites interstitiels octaédriques : figure 6. La distance carbone-carbone, corrigée de l'agitation thermique est de l'ordre de 1,32 à 1,40 Å. Il n'existe que deux arrangements possibles pour les groupes C_2 :

- soit libre rotation des doublets carbone
- soit orientation au hasard selon l'une des quatre directions 111.

On a donné pour le paramètre de cette phase :

Auteurs	Réf.	Paramètre	T°C
BREDIG	[17]	5,45	1850
W.B WILSON	[18]	5,472	1820
CHANG	[19]	5,41	1820
BOWMAN	[15]	5,488	1900

Nous en déduisons pour 1850°C, une densité cristallographique de 10,75 g/cm^3.

ii. La transformation allotropique $UC_{2\alpha} \rightarrow UC_{2\beta}$

Le passage de la phase α (quadratique) à la phase β (cubique) se traduit par une rotation du doublet carbone qui de parallèle à l'axe quaternaire se met parallèle à un axe 111 (ou en libre rotation autour de l'axe quaternaire), cette rotation étant préparée par le mode d'agitation thermique précédemment décrit (§ 1.5.3, i).

Cette transformation qui s'effectue pratiquement sans changement de composition ni déformation importante du réseau nécessite vraisemblablement peu d'énergie. Peut-être même s'agit-il d'une transformation de deuxième espèce.

De nombreuses valeurs pour la température de transition ont été publiées, elles diffèrent notablement :

T°C	1820	1820	1860	1765	1735	1849
Auteur	W.B WILSON	CHANG	HENNEY	BENZ	LAUGIER	PIALOUX
Réf.	[18]	[19]	[20]	[9]	[10]	[16]

La dispersion des résultats peut s'expliquer par la présence d'impuretés (essentiellement N_2 et O_2) dans la phase dicarbure.

iii. Structure du dicarbure d'uranium

ATOJI et MEDRUD [13] ont discuté la structure du dicarbure d'uranium. En utilisant des considérations sur la longueur et l'état électronique du doublet carbone dans ce dicarbure, et en comparant avec le cas des dicarbures de calcium et de lanthane, ces auteurs donnent deux interprétations possibles pour la structure du dicarbure d'uranium. Ces interprétations rendent compte en outre de la conductivité électronique du dicarbure - comparable à celle de l'uranium métallique - et de son éclat métallique.

- Dicarbure "ionique-métallique"

Il est du type $U^{n+}\ C_2^{2-}$, dans lequel les (n-2) électrons excédentaires sont dans la bande de conduction.

- Dicarbure interstitiel (d'insertion ou métallique)

Dans lequel le doublet carbone constitue une molécule neutre (C = C) en insertion dans les sites octaédriques du sous réseau de l'uranium. Les liaisons entre les atomes d'uranium sont du type métallique, mais l'état d'ionisation et la coordinence de l'uranium dans le dicarbure sont différents de ceux dans le métal. Cette seconde interprétation serait la plus probable.

II.2 - DEFINITION DES EQUILIBRES

II.2.1 - Résultats expérimentaux

2.1.1 - Les résultats figurant dans la littérature concernent tous un système constitué initialement de dioxyde d'uranium et de graphite.

Le tableau (VI) ci-après résume ces résultats.

TABLEAU VI

Auteurs	date	mode d'étude	équilibre envisagé	Nature des phases solides présentes Mode d'identification	$\log_{10} P_{torr} = f[T(K)]$	domaine de température (K)
HEUSLER	1926	manométrie	$UO_2 + 4C \rightleftharpoons UC_2 + 2CO$	non indiqués	$12,09 - \frac{19100}{T}$	1750-2070
SOWDEN et AINSLEY	1960	non indiqué	$UO_2 + 4C \rightleftharpoons UC_2 + 2CO$	non indiqués	$12,46 - \frac{19740}{T}$	1425-1575
PIAZZA et SINNOTT	1962	manométrie	$UO_2 + 4C \rightleftharpoons$ "UC_2" $+ 2CO$	"UC" et "UC_2", stoechiométrie non précisée - analyse par diffraction de RX sur produits trempés	$11,11 - \frac{18000}{T}$	1714-1922
			$UO_2 + 3$"UC_2" $\rightleftharpoons$ 4 "UC" $+ 2CO$		$10,14 - \frac{16600}{T}$	1761-1953
SOWDEN et AINSLEY	1963	manométrie	$UO_2 + 4C \rightleftharpoons UC_2 + 2CO$	UC_2 - analyse aux RX sur produits refroidis	$10,25 - \frac{16600}{T}$ *	1450-1800
PILLAY et GREGORY	1966	torsion effusion	$UO_2 + 4C \rightleftharpoons UC_2 + 2CO$	UO_2-C-$UC_{0,86}$ et UC, phase la plus abondante. Analyse à froid par diffraction RX	$8,98 - \frac{16000}{T}$	1430-1640
HEISS	1968	manométrie	$UO_{2-z}C_z + 2(2-z-u)C$ $\rightleftharpoons UC_{2-u}O_u + (2-z-u)CO$	$UO_{2-z}C_z$, C, $UC_{2-u}O_u$ - bilan matière à la température de l'expérience - et analyse aux RX sur produits trempés	$12,15 - \frac{20185}{T}$	1720-2150
			$UO_{2-z}C_z + \alpha\ UC_{2-u}O_{u-y}$ $\rightleftharpoons \beta\ UC_{1-x}O_x + \gamma\ CO$	$UO_{2-z}C_z$, $UC_{2-u}O_{u-y}$ et $UC_{1-x}O_x$	$10,30 - \frac{17143}{T}$	1980-2150

* Valeurs numériques calculées par nous d'après la courbe expérimentale donnée par les auteurs

HEUSLER [21], SOWDEN et AINSLEY [22][23] et PILLAY et GREGORY [24] ne précisent pas clairement la réaction d'équilibre qu'ils étudient.

MATTIS et EICK ont repris les expériences d'HEUSLER (travaux non publiés mais cités par EICK [25]) et ont montré au moyen de l'analyse par diffraction des rayons X que le produit de la réaction n'est pas le dicarbure comme le croyait HEUSLER mais un mélange de mono et de dicarbure.

SOWDEN et AINSLEY n'ont donné que peu de renseignements sur leurs travaux. Leurs publications mentionnent d'une part [22] une formule expérimentale $\log P_{CO} = f(I/T)$, d'autre part [23] une courbe à partir de laquelle nous avons calculé une formule d'ailleurs en mauvais accord avec la précédente.

La méthode utilisée par PILLAY et GREGORY rend peu probable l'établissement d'un seul équilibre bien défini lorsque plusieurs sont possibles. D'ailleurs ces auteurs indiquent la présence de quatre phases solides UO_2, $UC_{1,86}$, UC et C, le monocarbure étant la phase prépondérante. Ces quatre phases solides devraient rendre le système univariant. Pour continuer à admettre l'existence d'un équilibre univariant PILLAY et GREGORY envisagent deux possibilités :

- les deux phases carbures forment une solution solide
- les carbures proviennent de la dismutation pendant le refroidissement de U_2C_3

Ils considèrent aussi cependant comme possible qu'il n'y ait pas équilibre entre les diverses phases et concluent qu'ils ne peuvent définir avec certitude l'équilibre étudié.

Par contre PIAZZA et SINNOTT [26] et HEISS [27] ont mis en évidence, à haute température l'existence de plusieurs domaines polyphasés en équilibre avec une phase gazeuse constituée exclusivement de monoxyde de carbone.

Si PIAZZA et SINNOTT signalent simplement que les phases carbures ne sont probablement pas stoechiométriques, HEISS tente de définir avec précision la nature des phases condensées à haute température. Alors que les autres auteurs se contentent d'études aux rayons X et d'observations microscopiques toujours réalisées à la température ordinaire sur les produits de la réaction supposés trempés, HEISS effectue, à la température de l'essai, un bilan matière pour l'ensemble des produits solides.

PIALOUX et DODE [16] ont commencé l'étude du système U-O-C, à haute température dans les conditions d'équilibre thermodynamique, mais seuls les résultats préliminaires ont été publiés.

2.1.2 - Les résultats expérimentaux de HEISS

* Le premier équilibre univariant

Le dioxyde d'uranium étant déficitaire en oxygène à haute température sous faible pression partielle d'oxygène, HEISS suppose que les lacunes formées sont d'abord occupées par du carbone suivant :

$$(I)\quad UO_2 + zC \rightarrow UO_{2-z}\,C_z + z\,CO$$

La valeur de z à l'équilibre est fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène (voir figure 2).

Le dioxycarbure ainsi formé réagit ensuite avec le carbone suivant la réaction équilibrée (premier équilibre univariant) :

$$(II)\quad UO_{2-z}\,C_z + 2\,(2-u-z)\,C \rightleftharpoons UC_{2-u}O_u + (2-z-u)\,CO$$

Le bilan de ces deux réactions correspond à la formule :

$$(III)\ UO_2 + 2\,(2-u)\,C \rightleftharpoons UC_{2-u}O_u + (2-u)\,CO$$

HEISS opère avec des mélanges initiaux de composition UO_2 + kC variable. Il fixe la température et effectue des prélèvements discrets de CO.

Trois cas sont à considérer suivant que la quantité de carbone est en excès, en défaut ou égale à la proportion stoechiométrique. Expérimentalement cette proportion est trouvée comprise entre 3,7 et 3,8.

i. Excès de carbone : $k > 3,7$ à 3,8.

Par pompage du monoxyde de carbone on peut faire disparaître la phase UO_2. Au premier équilibre univariant succède alors un équilibre divariant où subsiste comme phases solides C et $UC_{2-u}O_u$ (oxydicarbure) avec $u \simeq 0,1$ à 0,15.

ii. Le carbone est en proportion stoechiométrique :

$k \simeq 3,7$ à 3,8

La disparition simultanée des phases carbone et dioxyde d'uranium, par l'extraction de CO marque la fin du premier équilibre univariant - $UC_{2-u}O_u$ reste la seule phase solide présente, elle répond à une formule comprise entre $UC_{1,9}O_{0,1}$ et $UC_{1,85}O_{0,15}$ -

iii. Déficit en carbone $k < 3,7 - 3,8$

Des prélèvements de monoxyde de carbone conduisent à la disparition de la phase carbone. Restent en présence $UO_{2-z}C_z$ et $UC_{2-u}O_u$ qui établissent un équilibre divariant. La composition de la phase $UC_{2-u}O_u$ varie depuis $u = 1,9$ pour $k = 3,8$ à $u = 2$ pour $k = 0$.

Dans le domaine divariant ainsi atteint la composition de la phase solide dépend de la température et de la pression de monoxyde de carbone. C'est surtout la phase "dicarbure" qui évoluerait et deviendrait lacunaire ;

le déficit en carbone et la teneur en lacunes augmentent lorsque la pression de CO décroît. On pourrait formuler de la façon suivante cette évolution :

$$UC_{2-u}O_u + \alpha\ UO_{2-z}C_z \rightarrow \beta\ UC_{2-u'}O_{u'-y} + \gamma\ CO$$

avec

$$\alpha = \frac{2(u'-u-y/2)}{4-2z+y} \quad , \quad \beta = \frac{2(2+u'-u-z)}{4-2z+y} \quad , \quad \gamma = \frac{(2-u+2u'z-2uz-yz)}{2(2-u')(2+u'-u-z)}$$

* Le second équilibre divariant

Quand la pression de monoxyde de carbone devient assez basse, une nouvelle phase apparaît : l'oxymonocarbure : $UC_{1-x}O_x$. Cela correspond à l'établissement du second équilibre divariant :

$$UO_{2-z}C_z + a\ UC_{2-u'}O_{u'-y} \leftrightharpoons b\ UC_{1-x}O_x + c\ CO$$

avec :

$$a = \frac{3-2x-2z}{1+2x-2u'+y} \quad , \quad b = \frac{4-2z-2u'+y}{1+2x-2u'+y} \quad , \quad c = \frac{2-z-y-u'+xy+yz}{1+2x-2u'+y}$$

Si l'extraction de CO est poursuivie jusqu'à disparition d'une phase solide, nous retrouvons un nouveau domaine divariant. La nature des produits finals dépend de la composition du mélange initial : $UO_2 + kC$

i. $k > 3$

Restent en présence les phases $UC_{2-u'}O_{u'-y}$ $UC_{1-x}O_x$. Ces produits peuvent évoluer - si on continue à extraire du monoxyde de carbone - et atteindre les compositions UC_{2-y} et UC.

ii. $k = 3$

Une seule phase subsiste : $UC_{1-x}O_x$ qui tend vers UC par extraction de CO.

iii. $k < 3$

Dans ce cas ce sont les phases $UO_{2-z}C_z$ et $UC_{1-x}O_x$ qui demeurent en présence. La quantité de monoxyde de carbone extraite croissant, x croît suivant :

$$UC_{1-x}O_x + \alpha' UO_{2-z}C_z \rightarrow \beta' UC_{1-x'}O_{x'} + \gamma' CO$$

avec :

$$\alpha' = \frac{2(x'-x)}{3-2z-2x'} \quad , \quad \beta' = \frac{3-2x-2z}{3-2z-2x'} \quad , \quad \gamma' = \frac{x'-x}{3-2z-2x'}$$

Des considérations thermodynamiques et les résultats expérimentaux conduisent à une valeur maximale pour x' de 0,25.

* Le troisième équilibre univariant

Dans le cas ou $k < 3$, si l'extraction du monoxyde de carbone est poursuivie après la limite du second équilibre, l'oxycarbure $UC_{0,75}O_{0,25}$ réagit suivant un troisième équilibre univariant.

Il apparaît alors de l'uranium liquide :

$$UO_{2-z}C_z + a' UC_{1-x}O_x \rightleftharpoons b' U_{liq.} + c' CO$$

avec :

$$a' = \frac{2(1-z)}{1-2x} \quad , \quad b' = \frac{3-2z-2x}{1-2x} \quad , \quad c' = \frac{2-2x-z}{1-2x}$$

II.2.2 - Calcul des équilibres thermodynamiques

Les données thermodynamiques permettent l'estimation, en fonction de la température, de la pression de la phase gazeuse en équilibre avec les phases condensées, pour chacun des équilibres considérés plus haut.

Toutefois un calcul rigoureux nécessiterait la connaissance parfaite des phases solides en présence (nature, écarts à la stoechiométrie, activité), ce qui n'est que rarement réalisé. Les pressions calculées ne représenteront donc qu'une première approximation. En particulier, dans un équilibre univariant la composition de la phase "dicarbure" varie avec la température, mais devant l'impossibilité de calculer l'incidence de ces variations nous admettrons qu'elles demeurent inchangées et qu'il s'agit d'un "dicarbure" de formule $UC_{1,93}$.

Les valeurs rassemblées dans les tableaux précédents (I, II, II, IV, V) permettent le calcul, en fonction de la température de l'enthalpie libre standard et de la pression de monoxyde de carbone pour les deux premiers équilibres univariants que nous simplifions en :

(I) $UO_2 + 3,9\ C \leftrightharpoons UC_{1,9} + 2\ CO$

(II) $UO_2 + \frac{10}{3}\ UC_{1,9} \rightleftarrows \frac{13}{3}\ UC + 2\ CO$

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux suivants (VII et VIII) :

TABLEAU VII : équilibre n° I

T (K)	1500	1600	1700	1800	1900	2000	2100	2200
$10^4/T\ (K)^{-1}$	6,66	6,25	5,88	5,56	5,26	5,00	4,76	4,55
ΔG°_T cal/mole	+55100	+46500	+38200	+29800	+21400	+13000	+ 4700	- 5000
$\log_{10}$ P torrs	- 1,12	- 0,28	0,44	1,08	1,70	2,11	2,64	3,13
P torrs	0,08	0,53	2,75	12,0	50,2	130	437	1350

TABLEAU VIII : équilibre n° II

T (K)	1500	1600	1700	1800	1900	2000	2100	2200
$10^4/T(K)^{-1}$	6,66	6,25	5,88	5,56	5,26	5,00	4,76	4,55
ΔG°_T cal/mole	54780	47360	39870	33090	31510	19500	13200	6880
$\log_{10}$ P torrs	-1,10	-0,34	-0,34	0,88	1,15	1,83	2,20	2,48
P torrs	0,08	0,46	2,2	7,6	14,1	68	159	300

Ce qui nous conduit aux expressions

- pour l'équilibre I :

$$\log_{10} P_{o\,(torrs)} = 12,12 - \frac{19870}{T\,(K)}$$

- pour l'équilibre II :

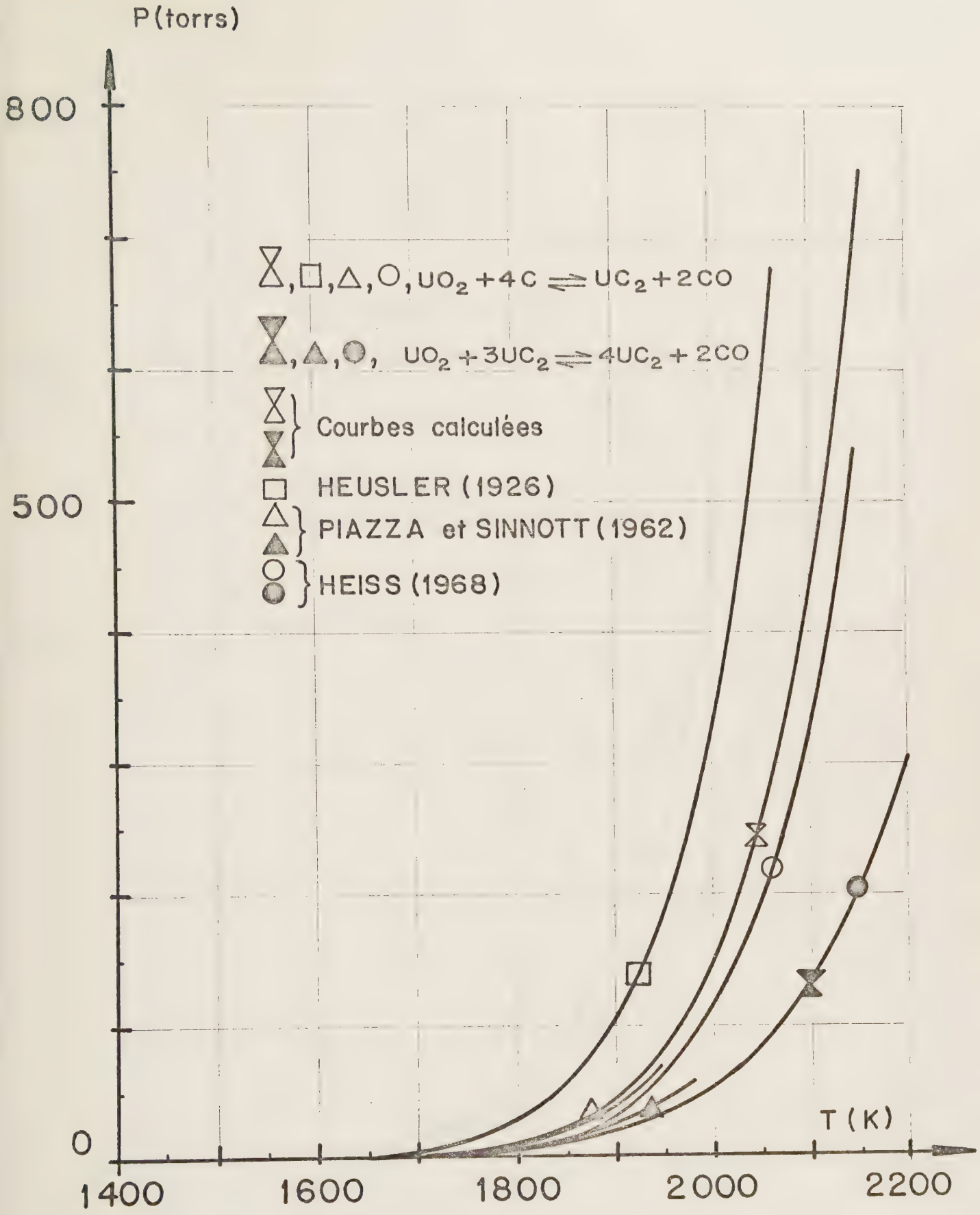
$$\log_{10} P_{o\,(torrs)} = 9,95 - \frac{16400}{T\,(K)}$$

Les valeurs expérimentales et théoriques correspondant aux équilibres univariant I et II, de la pression de monoxyde de carbone en fonction de la température, et du logarithme de cette pression en fonction de l'inverse de la température sont rassemblées respectivement sur les figures 7a, 7b et 8.

On constate que

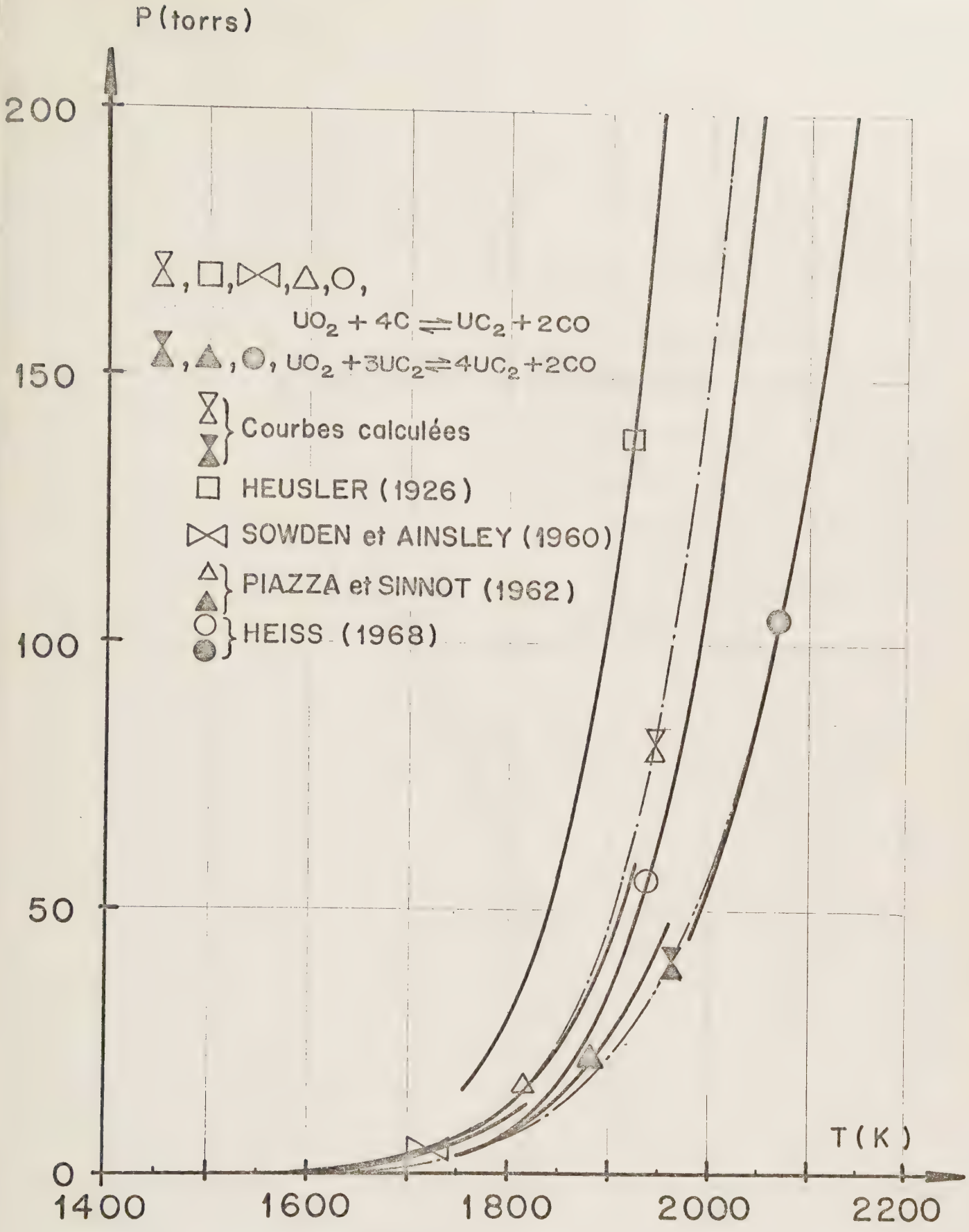
- pour le premier équilibre univariant, les valeurs calculées correspondent de façon très satisfaisante à celles de PIAZZA et SINNOTT.

- par contre, pour le second équilibre l'accord est plutôt avec les résultats de HEISS, surtout à haute température.



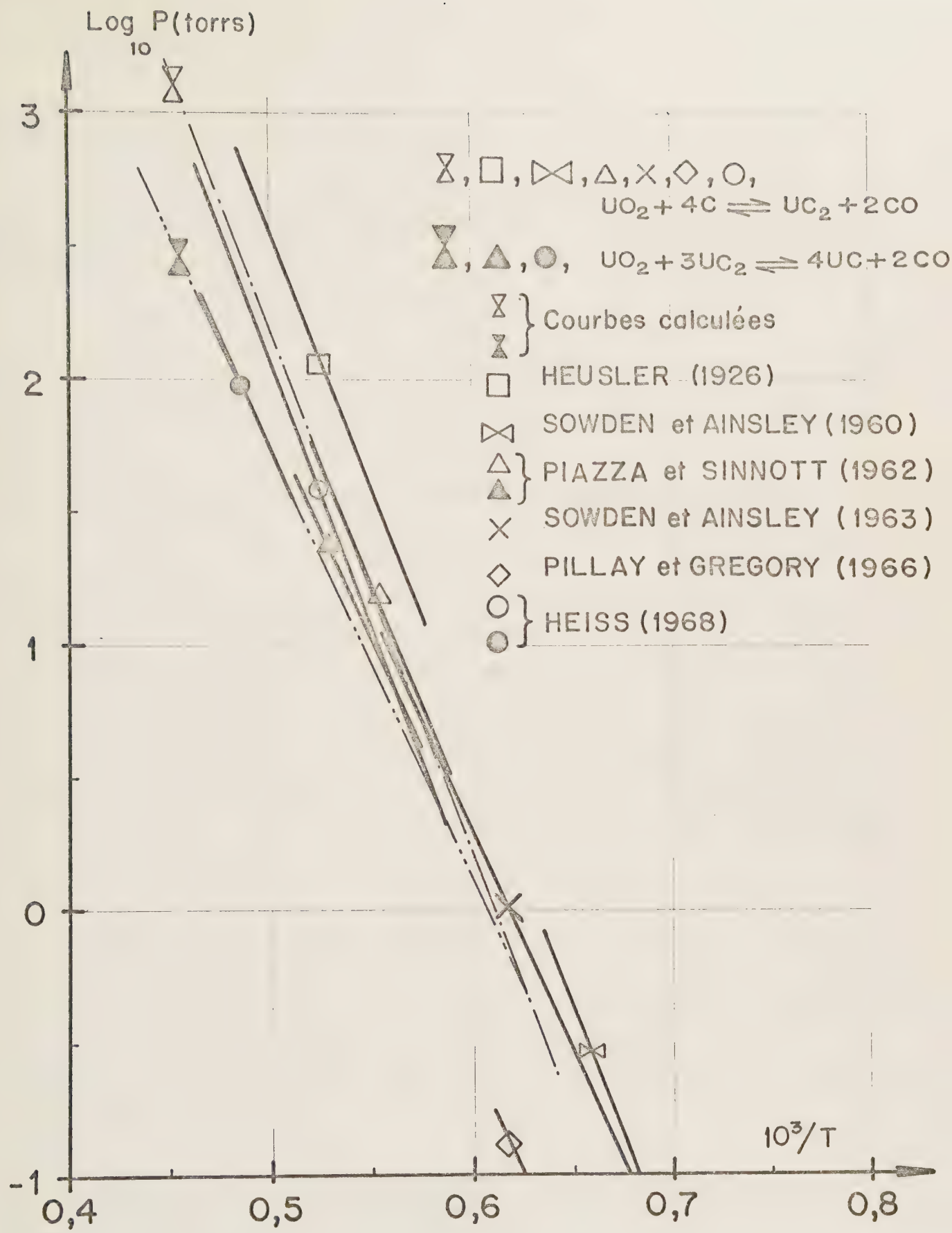
SYSTEME U.O.C. PRESSIONS D'EQUILIBRE

Fig: 7a



SYSTEME U-O-C. PRESSIONS D'EQUILIBRE

Fig: 7 b



SYSTEME U_O_C. PRESSIONS D'EQUILIBRE

Fig: 8

REMARQUE :

Les courbes $P_o = f(T)$ des deux équilibres de HEISS se coupent vers 1400°C. Au-dessous de cette température on devrait donc observer un équilibre direct :

$$UO_2 + 3\ C \leftrightharpoons UC + 2\ CO$$

Mais les réactions sont déjà trop lentes dans ce domaine de température pour qu'il soit possible d'atteindre expérimentalement cet équilibre.

II.3 - CINETIQUE DE LA FORMATION DES CARBURES D'URANIUM

Si de très nombreux travaux ont été consacrés à la préparation des carbures d'uranium et à l'élaboration de pièces denses, seules quelques publications traitent de la cinétique de la carboréduction des oxydes d'uranium [23] [28] [29] [30] [31]. Sauf dans les travaux de LINDEMER et al. [30], les aspects fondamentaux de la réaction ne sont jamais abordés. Ces études sont plutôt effectuées dans le but d'énoncer des règles pratiques, permettant de définir les conditions optimales pour la formation des carbures. Toutes ces études ont été réalisées sous vide ou sous pression de gaz inertes, mais jamais en atmosphère contrôlée de monoxyde de carbone*.

CRAVEN et Mac CARTNEY [28] étudient la cinétique des réactions qui se produisent, en régime dynamique sous atmosphère d'argon, à la surface d'une pastille de dioxyde d'uranium ($UO_{2,08}$) enfouie dans un manteau de graphite pulvérulent comprimé (pression de compactage 10 kg/cm^2). La croissance des produits solides formés est déterminée par mesures micrographiques.

* LINDEMER pour tester son appareillage en vue d'étudier la cinétique de la réaction entre UO_2, C et N_2 indique dans un article récent [32] les résultats qu'il a obtenus pour deux carboréductions de dioxyde d'uranium, réalisées à 1700°C sous 10 et 38 torrs de CO. La réaction est contrôlée par un processus de diffusion, la vitesse décroît lorsque la pression de CO augmente.

Suivant la nature de ces produits, identifiés par analyse aux rayons X, les auteurs distinguent deux domaines de température :

- de 1800 à 2000° C, la croissance de la couche de mono carbure formée à la surface de l'oxyde suit une loi parabolique. La valeur de l'énergie d'activation obtenue est : 63 ± 6 Kcal/mole.

- au-dessus de 2000° C, le produit de la réaction est le dicarbure d'uranium. Sa formation obéit encore à une loi parabolique, mais une estimation de l'énergie d'activation de la réaction correspondante est difficile : les essais n'ayant été réalisés que pour deux températures.

AINSLEY et ses collaborateurs [23] effectuent l'étude cinétique de la réduction sous vide (pression inférieure à 5.10^{-3} torrs) de l'oxyde $UO_{2,10}$ pulvérulent mélangé à de la poudre de graphite dans la proportion de 1 à 3. Les phases solides présentes lors de la réaction sont identifiées, après trempe dans du gallium, par analyse aux rayons X : il s'agit de mono carbure d'uranium. On suit l'évolution de la réaction en pompant les gaz produits et en les envoyant dans un réservoir dont on mesure la vitesse de remplissage. Le domaine de température exploré s'étend de 1200 à 1400° C.

Pour des taux de transformation de l'oxyde (α) allant jusqu'à 0,95, les auteurs aboutissent à la relation expérimentale :

$$\log_{10}(1-\alpha) = -kt$$

k est la constante de vitesse, α le rapport de la masse d'oxyde transformée en carbure à la masse d'oxyde initiale.

L'énergie d'activation est évaluée à 92 Kcal/mole.

Les auteurs analysent tout particulièrement l'influence de divers facteurs sur la constante de vitesse :

- Pression de l'atmosphère gazeuse

La constante de vitesse est d'autant plus grande que la pression de travail est inférieure à la pression d'équilibre. Dans le domaine de

pression 0,2-5 torrs. Les auteurs proposent la relation expérimentale suivante entre la constante de vitesse de réaction k à une pression sensiblement nulle et la constante de vitesse k_P observée sous une pression P d'oxyde de carbone :

$$k_P = k \left[1 - \left(\frac{P}{P_o} \right)^{1/4} \right]$$

P_o est la pression d'oxyde de carbone à l'équilibre.

- Densité apparente du mélange oxyde-carbone

Plus la densité est grande, plus la constante de vitesse est faible. Ainsi pour des mélanges de poudres non comprimés la valeur de la constante de vitesse est cinq fois plus grande que celle correspondant à des mélanges compacts (pression de compactage 3 t/cm^2) . Ce résultat est expliqué par la difficulté d'élimination de l'oxyde de carbone à travers des mélanges de poudres comprimés.

- Dimension des particules d'oxyde d'uranium

Plus la dimension des particules d'oxyde est faible, plus la vitesse de réaction est grande. Les constantes de vitesse pour des poudres dont le diamètre moyen des particules est inférieur à 20 microns et pour celles dont le diamètre moyen est de 100 microns sont dans le rapport de 100 à 1.

GORLE et al. [29] suivent l'évolution entre 1450 et 1800° C d'un mélange de poudres comprimé d'oxyde d'uranium ($UO_{2,13}$ et U_3O_8) et de carbone. La cinétique de la réaction est déterminée par dosage du monoxyde de carbone dans la phase gazeuse : à intervalle de temps régulier, par balayage avec un gaz porteur inerte (argon) on fait un prélèvement de gaz réactionnel que l'on analyse par chromatographie.

Les produits de la réaction sont constitués de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone en quantité négligeable et de mono carbure d'uranium très légèrement surstoechiométrique en carbone (pourcentage en poids de carbone présent : 4,81) mais la réaction sous gaz inerte est incomplète.

La quantité d'oxyde transformée en carbure suit une loi parabolique, la vitesse augmente avec la température.

LINDEMER et ses collaborateurs [30] sont les premiers à proposer un mécanisme pour la réaction de carboréduction des oxydes d'uranium.

La réaction qui s'effectue à partir de microbilles d'oxyde stoechiométrique ($UO_{2,00}$) dispersées dans une matrice de graphite pulvérulent, est étudiée de 1400 à 1756° C. L'atmosphère gazeuse, de l'argon à la pression de 400 torrs, est constamment renouvelée par balayage. L'avancement de la réaction est déterminée par mesures micrographiques de l'épaisseur de la couche produite.

Suivant le traitement thermique subi par les réactifs initiaux, la réaction se développe différemment. Si la température de travail est atteinte par une montée régulière (50 à 100° C/mn) les produits solides formés (UC et UC_2) ne recouvrent pas entièrement les billes d'oxyde. Au contraire, si l'on procède à une montée en température rapide jusqu'à 1000° C (2 minutes) suivie d'un palier (15 minutes) et d'une montée lente (25° C/mn) jusqu'à la température choisie, une phase carbure (UC_2) recouvre uniformément la surface de l'oxyde. Dans ce cas la vitesse de réaction est plus faible, l'énergie d'activation mesurée est de 90 ±12 Kcal/mole.

Les auteurs envisagent plusieurs étapes pour la réaction où le carbure recouvre uniformément l'oxyde :

$$C \rightarrow ((C))_{UC_2}$$

Diffusion de $((C))_{UC_2}$ du carbone vers l'oxyde

$$((C))_{UC_2} + UO_2 \rightarrow 2\,((O))_{UC_2} + UC_2$$

Diffusion de $((O))_{UC_2}$ de l'oxyde vers le carbone

$$((O))_{UC_2} + C \rightarrow CO$$

Si la bille d'oxyde n'est pas uniformément recouverte, il faut en outre tenir compte de

$$((O))_{UO_2} + C \rightarrow CO$$

et de la diffusion de O dans UO_2

Le processus limitant peut être l'une de ces réactions, ou bien encore la diffusion du monoxyde de carbone à travers le carbone.

Après avoir montré expérimentalement que le processus limitant de la réaction "uniforme" est un processus de diffusion (régime parabolique), les auteurs concluent :

- Compte tenu de la valeur de l'énergie d'activation de la réaction (90 Kcal/mole), de celle de diffusion du carbone dans les carbures d'uranium (de 50 à 60 Kcal/mole) et d'un gaz dans un matériau poreux, le processus limitant est la diffusion d'oxygène à travers le carbure.

- Les vitesses des réactions "uniformes" et "non uniformes" étant différentes, le processus limitant de ces réactions n'est pas le même.

- La présence de mono et de dicarbure dans le cas de la réaction "non-uniforme" laisse supposer que l'étape lente de la réaction est la diffusion du carbone dans un carbure.

ZAMORANI et al. [31] suivent par thermogravimétrie à température variable (de 1100 à 1400°C), sous vide (10^{-5} torrs) l'évolution de mélanges pulvérulents comprimés ou non d'oxyde d'uranium et de carbone. Les auteurs envisagent seulement les influences du mode de préparation de l'oxyde et de la façon dont est réalisé le mélange.

CHAPITRE III

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

L'étude des réactions de réduction carburante du dioxyde d'uranium par le carbone nécessite d'une part :

- l'établissement d'une température élevée (supérieure à 1500° C), constante et bien définie ;

- l'emploi d'un gaz non pollué et isolé de l'atmosphère ambiante pour éviter diverses réactions parasites telles l'oxydation du graphite et du carbure formé ou encore la production de nitrure d'uranium suivant la réaction :

$$2\ UO_2 + 4\ C + N_2\ (air) \rightleftarrows 2\ UN + 4\ CO$$

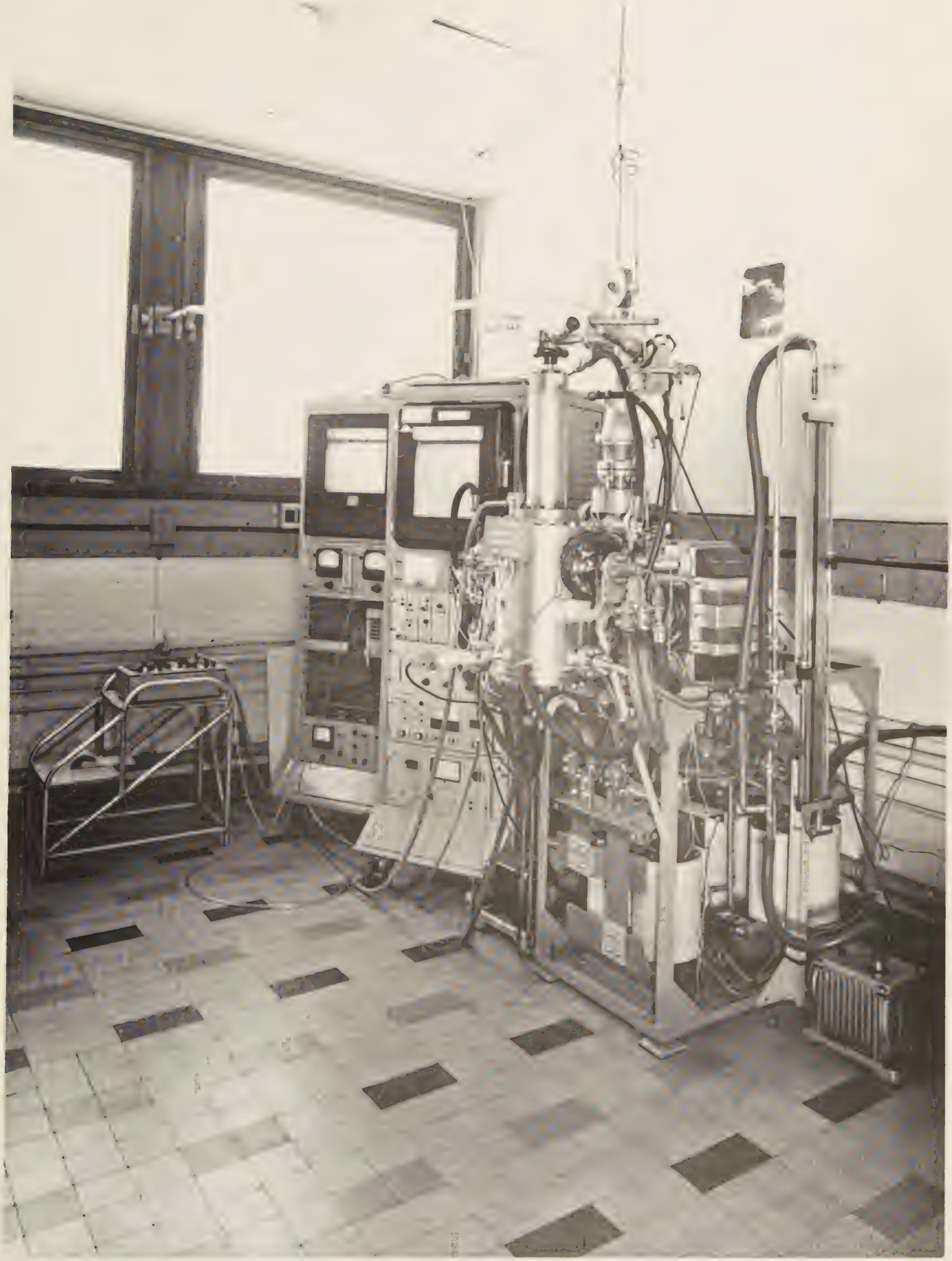
d'autre part :

- la mise au point de dispositifs expérimentaux destinés à suivre l'évolution de la réaction.

Théoriquement cette évolution pourrait être suivie par une méthode thermomanométrique. Mais compte tenu des impératifs de sensibilité cette méthode aurait nécessité une enceinte réactionnelle de petit volume dont les conditions opératoires imposées par l'étude envisagée rendent la réalisation extrêmement difficile.

L'installation que nous allons décrire - thermobalance haute température - se compose de deux parties essentielles que l'on peut éventuellement utiliser séparément :

- un ensemble de base qui comporte un four haute température, des systèmes d'admission et de pompage des gaz, des instruments de mesure.
- un peson enregistreur qui permet de suivre de façon continue l'évolution dans le temps de la réaction envisagée.



III.1 - FOUR HAUTE TEMPERATURE, SOUS VIDE OU ATMOSPHERE NON POLLUEE

III.1.1 - Le four et ses accessoires

Les conditions opératoires de la réaction de carbothermie sont telles qu'elles nécessitent l'emploi :

- d'une enceinte caractérisée par une étanchéité extrême aux gaz et par un très faible dégagement gazeux de la surface interne du récipient et des éléments qui y sont raccordés ;
- d'un gaz réactionnel de grande pureté et des moyens de le véhiculer sans contamination ;
- de matériaux réfractaires compatibles avec le monoxyde de carbone à haute température.

De plus, pour permettre une utilisation variée et commode de ce four, nous l'avons conçu vertical à chargement indifférent par le haut ou par le bas.

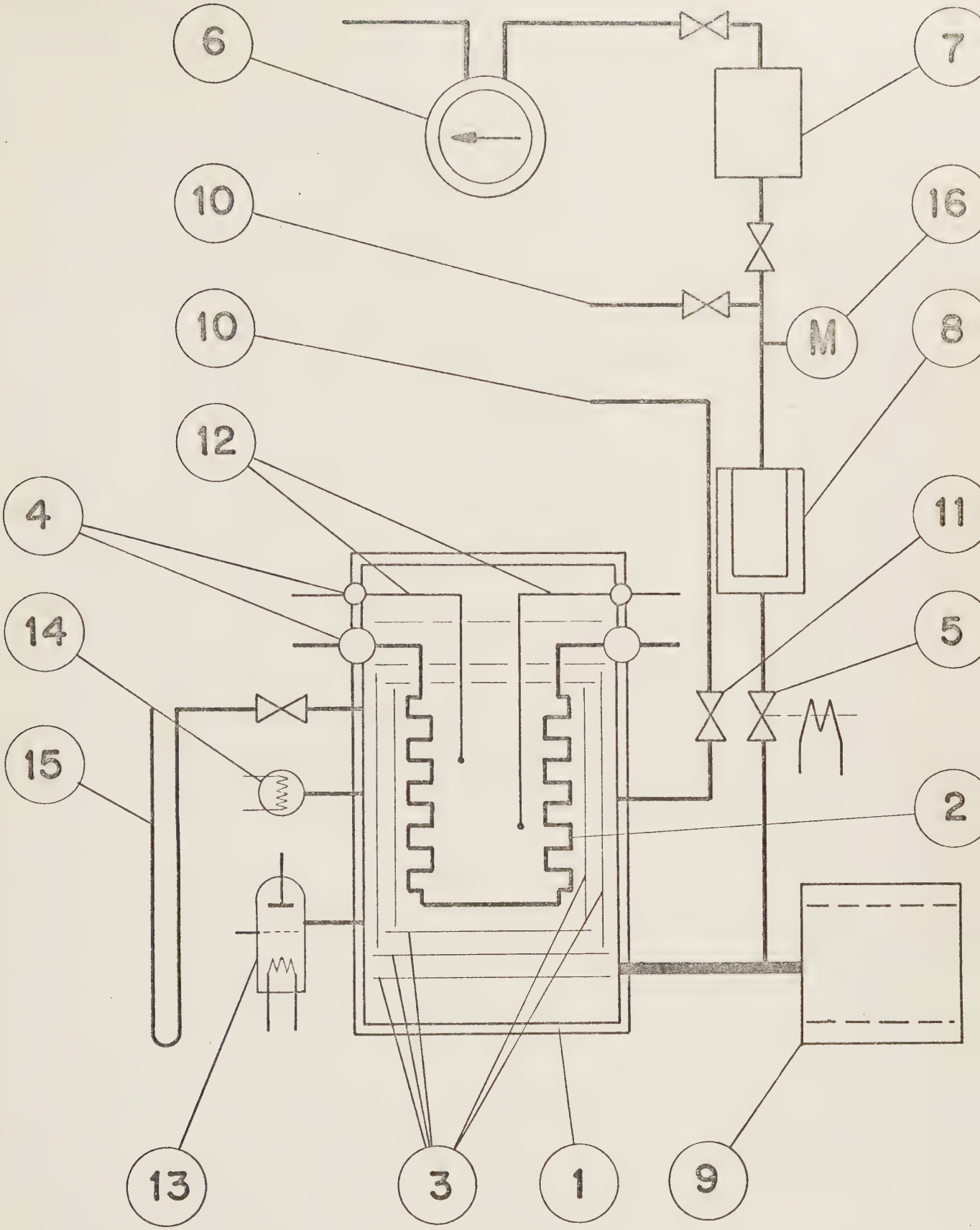
La figure 9 donne une vue schématique de l'appareillage que nous allons décrire en détail.

1.1.1 - Enceinte

Il s'agit essentiellement d'un cylindre à double paroi (1) refroidie par circulation d'eau.

Elle est munie de brides permettant de raccorder différents dispositifs tels que :

- peson enregistreur
- traversées de courant électrique (4)
- vanne tiroir à joint métallique, de grande conductance qui isole l'enceinte du groupe de pompage primaire ; (5)
- pompe ionique ; (9)
- vanne à clapet métallique pour l'admission de gaz ; (11)
- jauges de pression. (13) (14) (15)



SCHEMA DE L'APPAREILLAGE

Fig: 9

Légende figure 9

1. Enceinte
2. Résistor
3. Ecrans thermiques
4. Traversées de courant électrique
5. Vanne à grande conductance
6. Pompe primaire
7. Tamis moléculaire
8. Condenseur à azote liquide
9. Pompe ionique
10. Admission de gaz
11. Vanne métallique
12. Thermocouples
13. Jauge à ionisation
14. Jauge à filament chaud
15. Manomètre à mercure
16. Manomètre à lame d'acier

Toutes les liaisons entre ces divers éléments et l'enceinte se font par l'intermédiaire de brides à joints métalliques en aluminium, cuivre ou or. Ainsi, l'ensemble du four est entièrement étuvable.

1.1.2 - Résistor (2) et écrans thermiques (3)

Le dispositif le plus satisfaisant aurait consisté à isoler le résistor et les écrans thermiques de la chambre réactionnelle car on peut ainsi employer divers gaz sans craindre une corrosion du résistor et des écrans, éléments qui sont alors placés dans une atmosphère neutre : gaz inerte ou vide. Une telle réalisation exige l'emploi de tubes réfractaires imperméables aux gaz dans le domaine des températures imposées par l'étude envisagée.

En ce qui nous concerne, nous devons travailler dans le domaine 1500 -2000° C. La solution précédente n'est pas applicable et nous avons dû concevoir un four dont le résistor n'est pas isolé de l'enceinte réactionnelle. Un tel type de four est d'un emploi plus limité . Par contre, l'absence de tube réfractaire, introduit pour isoler le résistor et les écrans thermiques de l'enceinte, simplifie considérablement la réalisation de ces fours.

Afin de nous affranchir des contraintes de dilatation nous avons suspendu le résistor et les écrans thermiques à l'intérieur de l'enceinte. Il est bien évident que la nature du gaz réactionnel impose celle des matériaux devant constituer le résistor et les écrans thermiques.

. Le résistor

Il est constitué par un assemblage de fils de tungstène maillés. Il se présente sous la forme d'un cylindre fendu à partir du haut suivant deux génératrices diamétralement opposées. A chacune des extrémités libres des deux demi-cylindres sont soudées deux tiges de tungstène. Le raccordement de ces tiges aux amenées de courant électrique se fait par l'intermédiaire de noix en cuivre. Les amenées de courant également en cuivre, sont refroidies à l'eau.

. Les écrans thermiques

L'isolement thermique entre le résistor et la paroi interne de l'enceinte est assurée par une série d'écrans métalliques en tungstène, molybdène et acier inoxydable.

Les écrans situés au-dessus du résistor, ainsi que ceux qui lui sont concentriques, sont suspendus. Les écrans inférieurs reposent sur le fond de l'enceinte.

III.1.2 - Système de pompage et d'admission des gaz

. Système de pompage

Si on désire conserver sa pureté initiale au gaz réactionnel, il faut procéder avant son introduction dans l'enceinte au dégazage sous vide de tous les matériaux placés à l'intérieur du four.

Le système de pompage utilisé comprend :

* un groupe de pompage primaire constitué :
  - d'une pompe mécanique à palettes, à deux étages, de grand débit : 10 m^3/h ; (6)
  - d'un piège contenant des tamis moléculaires pour limiter les migrations d'huile de la pompe mécanique vers l'enceinte. (7)
  - d'un condenseur à azote liquide, destiné à l'amélioration du vide limite de la pompe primaire ; (8)

* une pompe ionique (9)

  Son rôle est d'abaisser, sans contamination, la pression dans le four. Afin de diminuer le moins possible la vitesse de pompage (vitesse nominale 200 l/s), nous l'avons raccordée directement à l'enceinte.

. Système d'admission des gaz

Pour éviter toute pollution des gaz de grande pureté que nous utilisons nous avons choisi les vannes (5), (11), les canalisations et les membranes des détendeurs et des manomètres entièrement métalliques.

III.1.3 - Instruments de mesure équipant le four

Les conditions opératoires, température et pression dans lesquelles se trouve placé l'échantillon, sont connues en permanence grâce à l'emploi de :

i. Dispositifs de mesure des températures

Des mesures électriques et optiques sont respectivement effectuées au moyen :

- de trois thermocouples (12) (W-Re 5 % - W-Re 26 %) placés au voisinage de l'échantillon, à des distances différentes mais parfaitement connues ;
- d'un pyromètre monochromatique à disparition de filament dont l'utilisation est rendue possible par l'adjonction à l'enceinte d'un hublot. Il permet l'étalonnage et le contrôle des indications données par les couples thermoélectriques.

ii. Jauges de pression

Trois types de jauges sont utilisés pour couvrir un domaine de pression qui s'étend de 10^{-8} à 800 torrs.

- jauge à ionisation (13), à cathode chaude type Bayard-Alpert (de 10^{-10} à 10^{-3} torrs) ;
- jauge à filament chaud (14) type Pirani (de 10^{-4} à 50 torrs) ;
- manomètre absolu à mercure (15) (pressions supérieures à 1 torr).

III.1.4 - Alimentation électrique et régulation thermique

1.4.1 - Alimentation électrique

Le schéma de l'alimentation électrique est donné figure 10.

Le secondaire d'un transformateur (1) de puissance alimente le résistor (2) en courant alternatif basse tension. La tension appliquée au primaire de ce transformateur est pilotée par deux selfs saturables (3) dont on peut faire varier l'inductance. Le courant continu de commande des selfs saturables provient d'un pont redresseur (4) alimenté par le secondaire d'un transformateur (5) dont le primaire est branché à un régulateur de température.

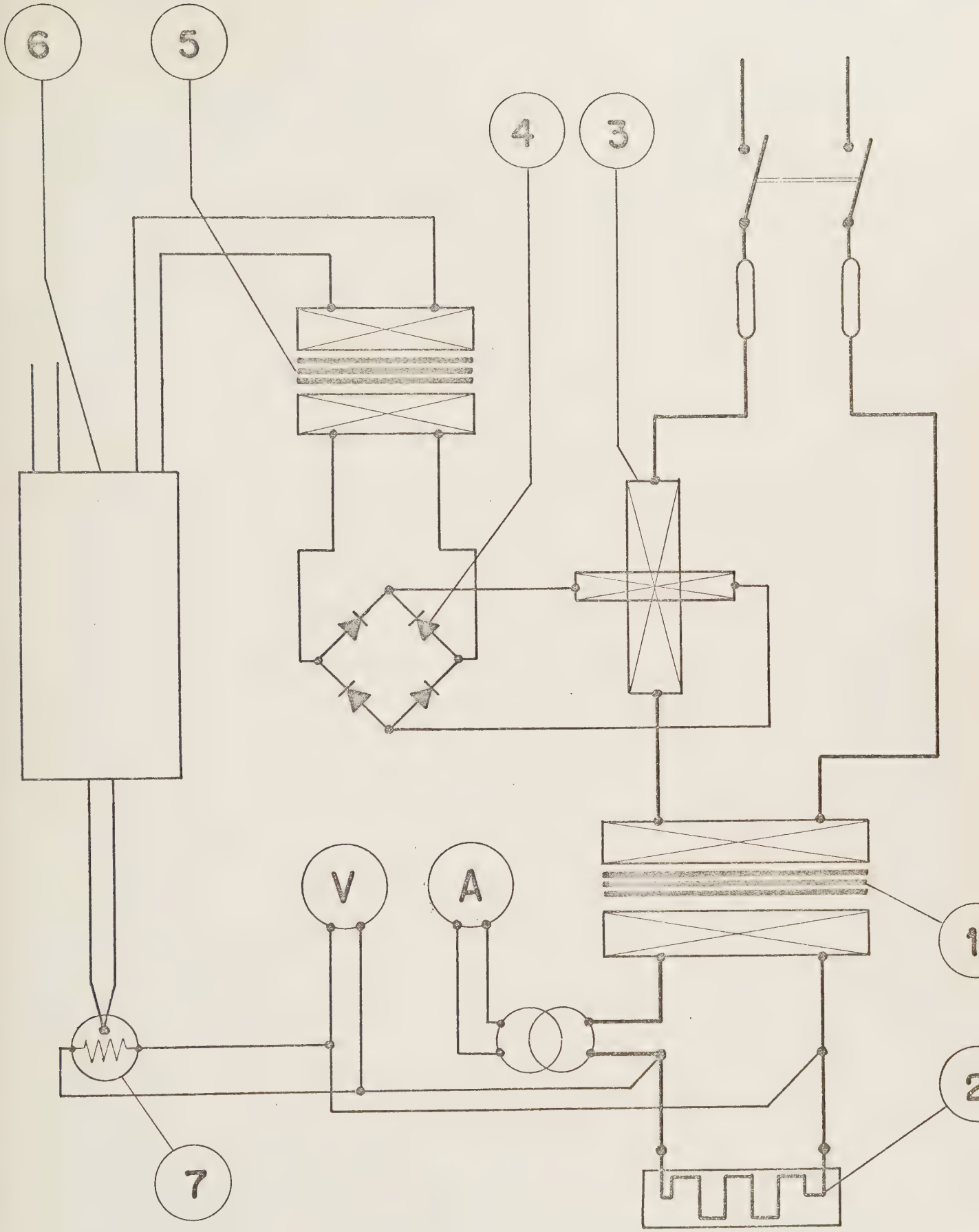
1.4.2 - Régulation thermique

Le régulateur thermique utilisé est du type "P.I.D".

Le principe de fonctionnement est le suivant :

Un dispositif de mesure (7) fournit un signal électrique dont la valeur est fonction de la température du four. Ce signal de mesure est comparé à une tension de référence fixe et prédéterminée (tension de consigne). Toute différence entre ces deux tensions conduit à un signal d'erreur. A ce signal, s'ajoutent trois signaux correctifs indépendants qui règlent le temps de réponse du régulateur : l'un est proportionnel à l'écart "consigne-mesure", les autres sont l'intégrale et la dérivée de cet écart. Le signal résultant, amplifié, module par l'intermédiaire de thyristors, la puissance de sortie de sorte que le signal d'erreur conserve une valeur minimale.

La tenue des couples thermo-électriques étant aléatoire à haute température, une solution consiste à réguler la puissance du four en contrôlant la tension efficace aux bornes du résistor.



SCHEMA DE L'ALIMENTATION ELECTRIQUE

Fig:10

Légende figure 10

1. Transformateur
2. Résistor
3. Selfs saturables
4. Pont redresseur
5. Transformateur
6. Régulateur "P.I.D."
7. Couple thermo-électrique

En ce qui nous concerne, cette solution est satisfaisante puisque :

- la résistance électrique du résistor est stable dans les conditions où nous l'utilisons ;
- les échanges thermiques avec l'extérieur sont maintenus constants ;
- la mesure de la tension efficace aux bornes du résistor est aisée et sensible.

III.1.5 - Performances

A l'intérieur du four, la température est homogène à ± 5°C dans un volume cylindrique de 40 mm de hauteur et de 20 mm de diamètre.

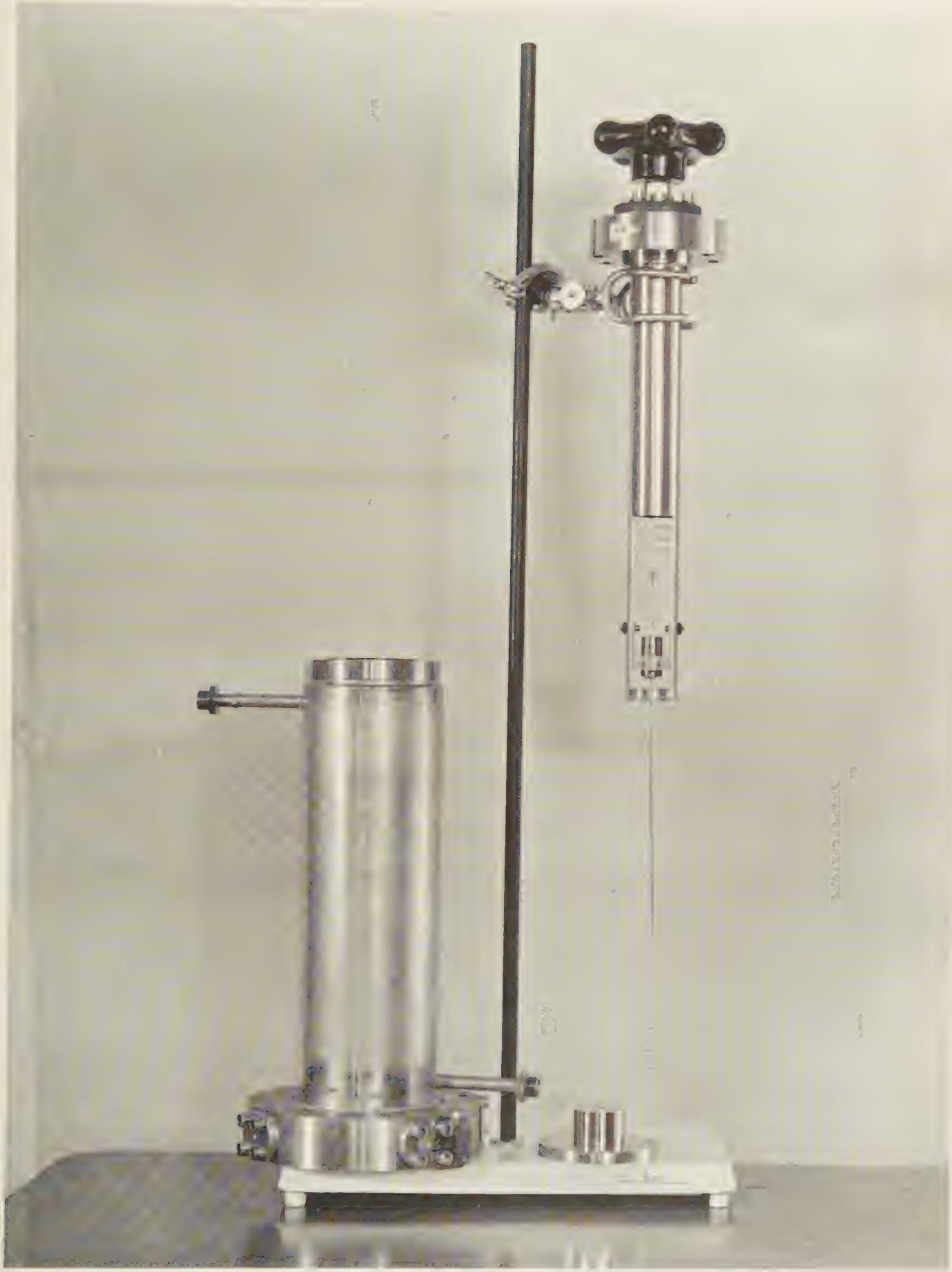
En régime de palier, la température est maintenue constante à mieux de 5°C.

Cette température dépend de la pression dans l'enceinte. C'est ainsi qu'au cours des divers essais nous avons pu travailler dans les conditions suivantes :

- 1100°C sous la pression de $3\ 10^{-8}$ torrs
- 2050°C sous la pression de 50 torrs
- 1800°C sous la pression de 760 torrs

III.2 - PESON ENREGISTREUR A RESSORT

Pour suivre l'évolution, au cours du temps de la carbo-réduction du dioxyde d'uranium sous atmosphère de monoxyde de carbone, nous avons été amenés à concevoir et à mettre au point au laboratoire une thermobalance de conception particulière. Elle est inspirée d'un modèle de thermobalance enregistreuse du type Mac BAIN, existant déjà au laboratoire [33]



III.2.1 - Description

Ce peson est constitué :

- d'une enveloppe qui isole l'enceinte réactionnelle du milieu ambiant,
- d'un ensemble mobile, essentiellement le ressort et le creuset,
- d'un capteur de déplacement.

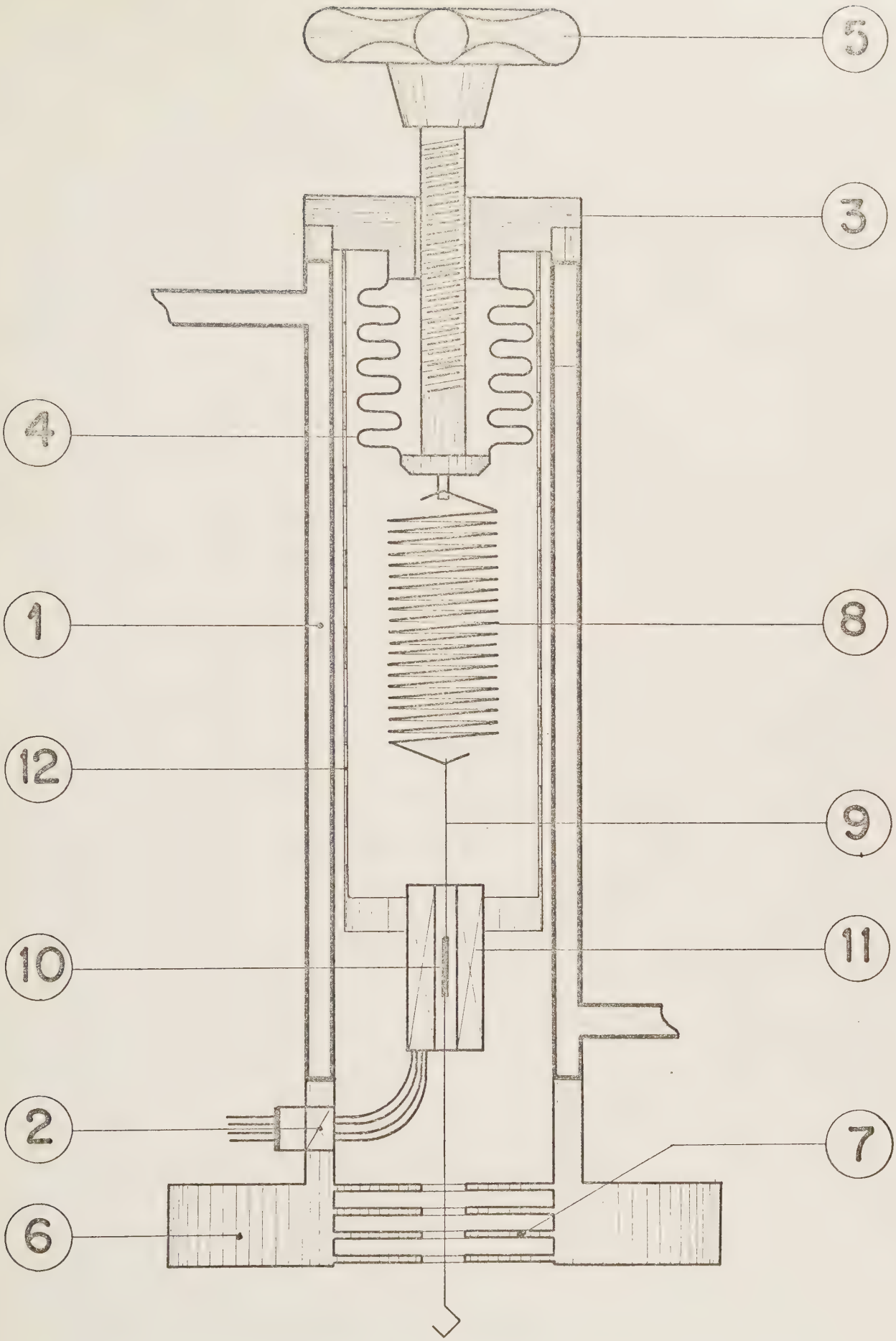
La figure 11 donne une vue schématique de la disposition des divers éléments que nous allons décrire :

2.1.1 - L'enveloppe

Elle doit posséder des taux de fuite et de dégazage aussi faibles que possible et assurer en outre la thermostatisation du ressort. Elle se compose :

* d'un cylindre (1) de faibles dimensions, à double parois pour permettre la circulation d'un liquide thermostaté. Des passages de courants électriques étanches (2) traversent ces parois ;
* d'une tape (3) qui ferme l'extrêmité supérieure de ce cylindre. Cette tape comporte en particulier un tombac métallique (4) dont on peut faire varier la longueur en agissant sur un écrou placé à l'extérieur(5)
* d'une bride (6) destinée au raccordement du peson à l'enceinte réactionnelle. Trois écrans thermiques (7) occupent l'espace intérieur de cette bride.

Les joints utilisés sont en élastomères (Viton A) ; les différentes parties métalliques en acier inoxydable.



Coupe schématique du peson

Fig:11

Légende figure 11

1. Enveloppe à doubles parois
2. Passages de courant électrique
3. Tape
4. Tombac
5. Ecrou molleté
6. Bride de raccordement
7. Ecrans thermiques
8. Ressort hélicoïdal
9. Tige de suspension
10. Noyau magnétique
11. Transformateur différentiel
12. Support rigide du capteur

2.1.2 - L'ensemble mobile

Un ressort hélicoïdal (8), l'élément essentiel du peson, est fixé à la base du tombac qui ferme l'extrémité supérieure de l'enveloppe. Le ressort, choisi en cupro-bérylium, est de réalisation facile. Sa sensibilité étant fixée, il est aisé de déterminer ses caractéristiques géométriques pour qu'il satisfasse aux performances demandées.

Le creuset est relié à l'extrémité libre du ressort par l'intermédiaire d'une tige non-magnétique (9) (tungstène). Nous avons serti sur cette tige un tube de nickel de faible longueur (10) c'est l'armature mobile du transformateur différentiel.

2.1.3 - Le capteur de déplacement

Afin de déterminer les variations de longueur du ressort, nous avons employé un système électronique (figure 12) qui utilise comme capteur de déplacement un transformateur différentiel (11). Ce transformateur, alimenté en courant stabilisé, possède un oscillateur et un démodulateur incorporés. Le principe de fonctionnement est indiqué dans l'annexe I (§ 3).

Un support rigide (12) relie le capteur de déplacement à la tape supérieure.

Un système d'amortissement électrique variable a été prévu afin d'améliorer, si nécessaire, la qualité de l'enregistrement. Par ailleurs, il est possible d'inverser les polarités de sortie du transformateur différentiel de sorte que l'on peut choisir un déplacement de l'index de l'enregistreur croissant en valeur absolue, aussi bien pour un gain que pour une perte de masse de l'échantillon.

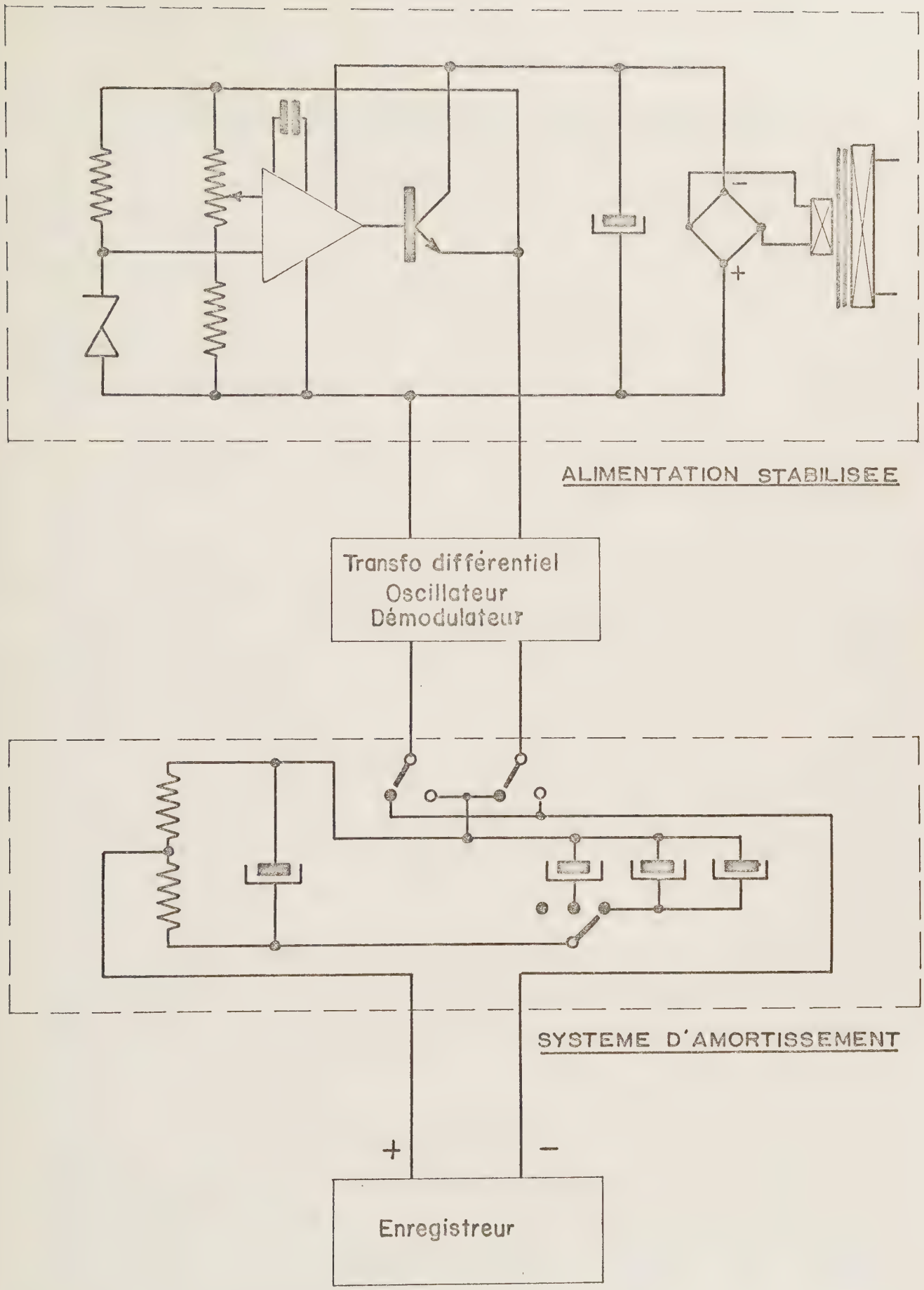


Schéma électronique

Fig : 12

III.2.2 - Caractéristiques et performances du modèle réalisé

i. Les caractéristiques du capteur de déplacement sont les suivantes :

- course linéaire : ± 1 mm,
- tension de sortie : 6 mV/mm de déplacement,
- linéarité : 0,2 %,
- stabilité en température : 5.10^{-4} par °C.

La thermostatisation de l'enveloppe maintient constante la température du ressort à 0,25°C près.

Avec un ressort en fil (D = 0,4 mm) de cupro-bérylium (G de l'ordre de 5000 kg/mm^2, $\frac{1}{G} \cdot \frac{dG}{d\theta} = -3,3.10^{-4}$) de 14,5 spires de 12,5 mm de rayon, nous pouvons suivre des variations de masse de 800 mg au maximum, par pas de 60 mg avec une précision de 0,4 mg pour un échantillon pesant 4 grammes.

ii. La thermobalance ainsi réalisée fournit avec une assez bonne précision des enregistrements d'excellente qualité compte tenu des conditions opératoires : pression de quelques centaines de torrs, températures supérieures à 1700°C.

La figure 19 montre une portion du tracé d'un thermogramme obtenu à 1818°C sous une pression de 300 torrs. On remarque que dans ces conditions, les courants de convection gazeuse ne perturbent pratiquement pas l'enregistrement.

Pour une température de 1800°C, sous une pression gazeuse comprise entre 80 et 500 torrs, l'incertitude absolue sur la détermination des masses est de 0,4 mg.

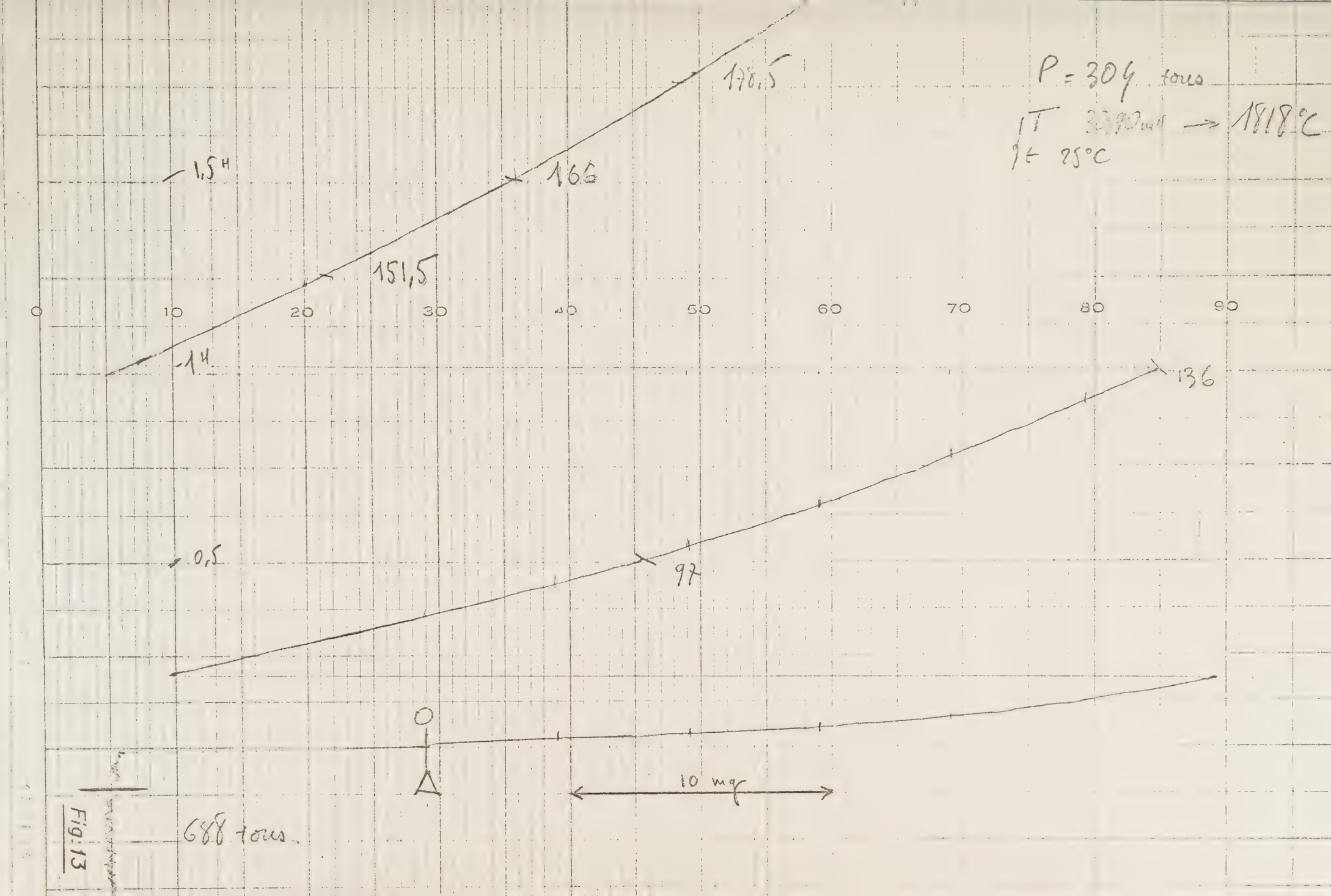

P = 304 tors
T 3280 → 1818°C
t 25°C
178,5
166
151,5
136
97
1,5 H
1 H
0,5 H
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
10 mg
688 tors.

Fig: 13

CHAPITRE IV

CINETIQUE DE LA REACTION : *

$$"UO_2" + 4\ C \rightarrow "UC_2" + 2\ CO$$

- ETUDE EXPERIMENTALE -

* Pour simplifier l'écriture de la réaction, mais pour rappeler que les phases solides UO_2 et UC_2 ne sont pas stoechiométriques, nous les placerons entre guillemets.

IV.1 - MISE EN OEUVRE DES MATIERES PREMIERES

IV.1.1 - Le creuset

Il doit être compatible avec les différents produits mis en jeu lors de la réaction. Nous avons pensé tout d'abord le choisir en graphite; finalement c'est un creuset en tungstène obtenu par shoopage (h : 15, ϕ = 8 mm) que nous avons utilisé, car l'emploi de graphite engendre une réaction parasite dont les effets s'ajoutent à la réaction étudiée. Bien qu'aux températures où nous opérons, la carburation du tungstène ait lieu, cette réaction n'est pas parasite : elle se produit sans variation de masse.

IV.1.2 - Le monoxyde de carbone

Nous avons utilisé le monoxyde de carbone "N 45" fournit par la Société "Air Liquide". La pureté est de 99,995 %, les impuretés principales sont : $H_2 \sim 2$ ‰ , $N_2 \sim 1$ ‰ , $O_2 \sim 1$ ‰.

IV.1.3 - Le carbone

Le carbone a été employé sous forme de graphite micronisé (taille des particules inférieures à 50 μ). Il s'agit de poussières tamisées dites "fines de Marcoule", provenant de l'usinage de graphite de pureté nucléaire.

L'analyse des impuretés par spectrométrie indique :

traces de Fe, Si, V, AI, Ti
faibles traces de B, Mg, Ni, Ca, Cu, Ag, Na.

La surface spécifique de ce graphite, déterminée par la méthode B.E.T. à l'azote est de 5 m^2/g.

IV.1.4 - Le dioxyde d'uranium

Nous avons utilisé des échantillons d'oxyde fritté

- soit sous forme de parallèlepipèdes aplatis
- soit sous forme de microbilles.

i. les plaquettes

Elles sont obtenues à partir de pastilles d'oxyde fritté à 1600°C, élaborées au CEN-G par le laboratoire de HOLDER (DM/SER). Cet oxyde est stoechiométrique ($UO_{2 \pm 0,001}$, $a_o = 5,471$ Å).

La préparation de ces plaquettes nécessite plusieurs opérations :

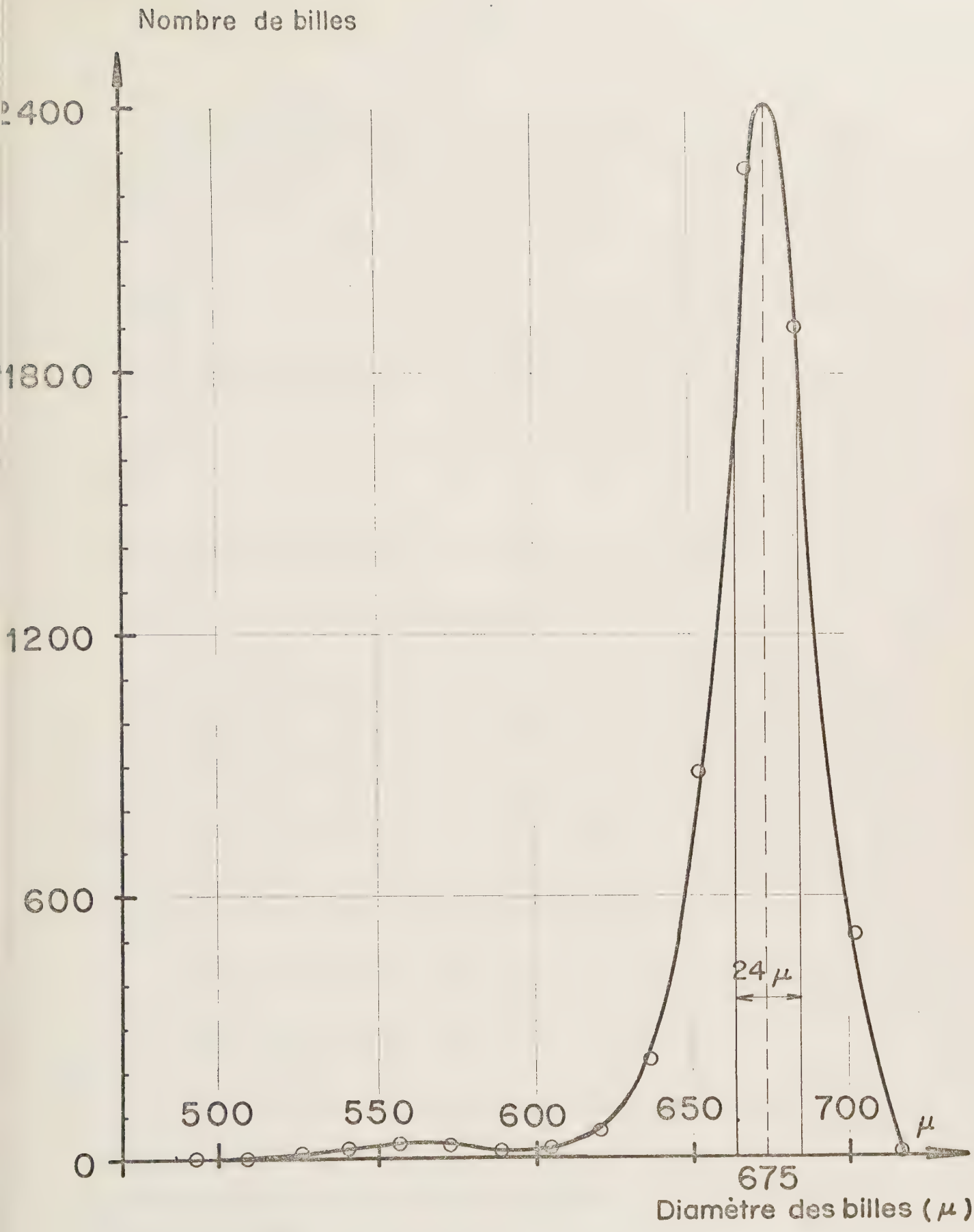
- découpage de la pastille d'oxyde en parallélépipèdes de dimensions approximatives : 7 x 5 x 1 mm
- traitement mécanique de la surface : polissage d'abord sous huile sur papier abrasif de granulométrie 400 puis 600, ensuite à la pâte diamantée de granulométrie 1 µ, sur toile.
- lavage à l'alcool et séchage.

ii. Les microbilles

Nous avons utilisé des particules d'oxyde dense (2 % de porosité). Elles ont été élaborées par la Société SFEC/CICAF selon le procédé A.V.S. (agglomération par voie sèche) et frittées vers 1650°C. Il s'agit d'oxyde stoechiométrique $UO_{2 \pm 0,001}$.

Ce sont des sphères d'environ 675 µ de diamètre. La figure 14 donne la répartition de 6000 billes en fonction de leur diamètre.

Avant d'être soumises à la carburation les microbilles d'oxyde sont lavées dans un bain d'alcool agité par ultra-sons, puis séchées sous vide. Afin de reproduire au mieux la surface de contact entre les réactifs solides initiaux, nous avons préparé des échantillons qui contiennent tous le même nombre de billes : 600 en l'occurrence; la surface géométrique totale est alors voisine de 10 cm^2.



SPECTRE DE REPARTITION DE LA TAILLE DES BILLES D'OXYDE D'URANIUM

Fig:14

Bien que la détermination du régime cinétique nécessite un traitement mathématique du degré d'avancement de la réaction en fonction du temps plus complexe dans le cas de billes que dans celui de parallélépipèdes, nous avons préféré utiliser l'oxyde sous forme de microbilles car:

1 - d'un échantillon à l'autre il est plus facile de reproduire l'état de surface de l'oxyde et l'aire de contact entre l'oxyde et le carbone.

2 - à masse d'oxyde égale, la fragmentation entraîne une surface réactive plus grande et en conséquence une meilleure sensibilité pour la mesure.

IV.2 - CONDITIONS ET PROCEDURE EXPERIMENTALES

IV.2.1 - Conditions expérimentales

Les données thermodynamiques du système U-O-C montrent que la formation de la phase dicarbure à partir de dioxyde et de carbone, en présence de monoxyde de carbone n'a lieu que pour des conditions de pression et de température bien définies. La région où coexistent les phases dioxyde, dicarbure, carbone et monoxyde de carbone se situe dans le domaine délimité par les courbes donnant les pressions d'équilibre en fonction de la température des deux équilibres univariants

$$(I) \quad "UO_2" + UC \rightleftarrows "UC_2" + 2\ CO$$

et

$$(II) \quad "UO_2" + 3\ "UC_2" \rightleftarrows 4\ "UC" + 2\ CO$$

Lors de l'étude cinétique de la réaction de carbothermie : (1)

- la température la plus élevée que nous pourrons atteindre est celle dont la pression d'équilibre est voisine d'une atmosphère ; notre appareillage n'est pas conçu pour des pressions supérieures.
- la température la plus basse doit être telle que l'étendue des pressions correspondant à la stabilité de la phase dicarbure permette d'effectuer plusieurs essais pour différentes valeurs de la pression.

Pratiquement, notre étude est limitée à l'intervalle de température 1709-1818°C. Le domaine de pression exploré s'étend de 60 à 510 torrs.

Les essais ont été conduits à température et pression constantes. La température est maintenue constante à ± 2°C près et, étant donné le volume de l'enceinte et la faible production de gaz, la variation de pression reste négligeable.

Afin de nous affranchir des divers facteurs pouvant influencer la cinétique de la réaction (§ I.1.3) et [34], tous les essais - sur billes et sur plaques - ont été réalisés en utilisant des creusets de même taille. De plus, nous nous sommes efforcés de reproduire le plus rigoureusement possible :

- la masse totale de l'échantillon,
- les quantités respectives d'oxyde et de graphite,
- la surface de contact entre les phases solides initiales,
- l'homogénéité du mélange,
- la surface de contact graphite-oxyde de carbone

IV.2.2 - Procédure expérimentale

La procédure expérimentale a été établie afin :

1 - de minimiser la réaction de corrosion du graphite de l'échantillon (réaction décrite dans le paragraphe 3.1.1 de ce chapitre).

2 - d'éviter la formation de carbures avant l'établissement des conditions opératoires choisies,

3 - de réduire la dismutation du monoxyde de carbone suivant la réaction

$$2\,CO \rightarrow C + CO_2$$

4 - de se placer dans les conditions opératoires de pression et de température le plus rapidement possible avec le minimum de perturbations : pression et température non stabilisées, oscillations de la suspension de la balance,

5 - de ne produire, lors de la réaction, qu'une seule phase solide : le dicarbure d'uranium.

Quelle que soit la forme sous laquelle l'oxyde d'uranium est utilisé le mode opératoire est le suivant :

Le creuset est rempli d'une quantité connue de poudre de graphite dans laquelle sont enfouis les fragments d'oxyde d'uranium préalablement pesés. Le tout est recouvert d'un disque mince en graphite massif et d'un couvercle en tungstène percé d'un trou. Ainsi préparé, le creuset est relié à la suspension de la balance, à l'intérieur du four.

L'échantillon est ensuite dégazé. Cette opération est poursuivie à 1100°C, sous vide dynamique jusqu'à ce que la pression dans l'enceinte atteigne 10^{-7} torrs.

Nous introduisons alors du monoxyde de carbone en quantité suffisante pour que la pression dans l'enceinte demeure toujours, quelle que soit la température, supérieure à la pression d'équilibre de la réaction de carboréduction du dioxyde.

Lorsque la température choisie pour l'étude cinétique de la réaction est atteinte, nous vérifions l'absence ou la faible importance de réaction en observant l'évolution de la masse de l'échantillon au cours du temps.

Pour faire démarrer la réaction, il suffit d'abaisser la pression de l'enceinte à une valeur inférieure à la pression d'équilibre pour la température considérée. Cette opération est très rapide, les conditions de réaction étant ainsi très vite atteintes, l'incertitude sur l'instant initial est minimisé.

L'enregistrement de la perte de masse de l'échantillon au cours du temps permet de suivre l'évolution de la réaction.

IV.3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV.3.1 - Résultats des études préliminaires

3.1.1 - Réaction parasite

Lors de nos premiers essais réalisés avec des creusets en graphite nous avons été intrigué par une réaction qui se produit à partir de 1200°C sous une pression d'environ 100 torrs de monoxyde de carbone. A pression et température constantes cette réaction se manifeste par une perte de masse proportionnelle au temps. Nous qualifions cette réaction de parasite car ses effets s'ajoutent à ceux de la carboréduction du dioxyde.

Après réaction, une couche mince de carbone divisé recouvre le graphite du creuset et de la poudre qu'il contient, ce qui fait suspecter une réaction de surface : l'attaque du graphite par un gaz. L'expérience confirme cette hypothèse : pour des conditions de température et de pression identiques, la vitesse de la réaction parasite ne dépend que de l'aire et de l'état de surface du graphite en contact avec l'atmosphère gazeuse.

Toutes choses égales par ailleurs, une élévation de température accroît faiblement la vitesse (énergie d'activation de 10 à 20 Kcal/mole), un changement de la valeur de la pression modifie la vitesse, mais aucune loi simple ne lie les variations de ces deux grandeurs. Par ailleurs, certains écrans thermiques, situés dans la partie supérieure du four sont recouverts d'un mince film de carbone pulvérulent.

Les résultats précédents nous permettent de donner pour cette réaction parasite l'interprétation suivante :

Le monoxyde de carbone se dismute sur une partie refroidie de l'appareil qui sert de catalyseur :

$$(I)\quad 2\ CO \rightarrow CO_2 + C$$

Le dioxyde de carbone ainsi formé arrive, grâce aux courants de convection gazeuse, sur le graphite du creuset et de l'échantillon et il l'oxyde :

$$(II)\ CO_2 + C \rightarrow 2\ CO$$

Le bilan de ces deux réactions (réactions de BOUDOUARD) se traduit ici par un dépôt de carbone dans des zones froides de l'enceinte réactionnelle et par une consommation du graphite de l'échantillon. Ainsi cette réaction parasite apparaît comme une réaction de transport de carbone en phase gazeuse.

Le flux de dioxyde de carbone qui arrive sur l'échantillon est fonction :

- de la surface et de la température du catalyseur où se produit la réaction (I) ainsi que
- de l'amplitude des courants de convection gazeuse

Or,pour une température donnée de l'échantillon, ces paramètres dépendent de façon complexe de la pression du gaz dans l'enceinte, ce qui explique qu'il n'y ait pas de relation simple entre la vitesse d'oxydation du graphite et la pression de monoxyde de carbone.

L'étude expérimentale sommaire de cette réaction parasite nous a permis de prendre une série de mesures destinées à rendre négligeable son importance par rapport à la carbothermie :

- Le creuset, initialement en graphite, est choisi en un matériau qui ne subit pas d'attaque dans les conditions de la carbothermie. Le tungstène donne satisfaction.
- Le creuset est muni d'un couvercle percé d'un trou de faible diamètre, suffisant cependant pour que le gradient de pression entre l'intérieur du creuset et l'enceinte soit nul.
- La surface libre du carbone pulvérulent est partiellement recouverte d'un disque mince de graphite massif

- Par ailleurs, pour accroître la quantité de CO produite par la carboréduction du dioxyde on augmente la surface de contact entre l'oxyde et le graphite, pour cela nous utilisons l'oxyde sous forme fragmentée (microbilles).

Pour illustrer ce qui précède, nous indiquons les résultats obtenus pour deux manipulations réalisées dans les conditions suivantes :

1 - Carbothermie à 1730°C, sous 140 torrs de CO, de plaquettes de dioxyde d'uranium (surface géométrique 4,32 cm^2) en creuset de graphite (surface ~ 12 cm^2)

2 - Carbothermie à 1755°C, sous 119 torrs de CO, de plaquettes de dioxyde d'uranium (surface géométrique 6,03 cm^2) en creuset de tungstène (surface de graphite ~ 0,5 cm^2)

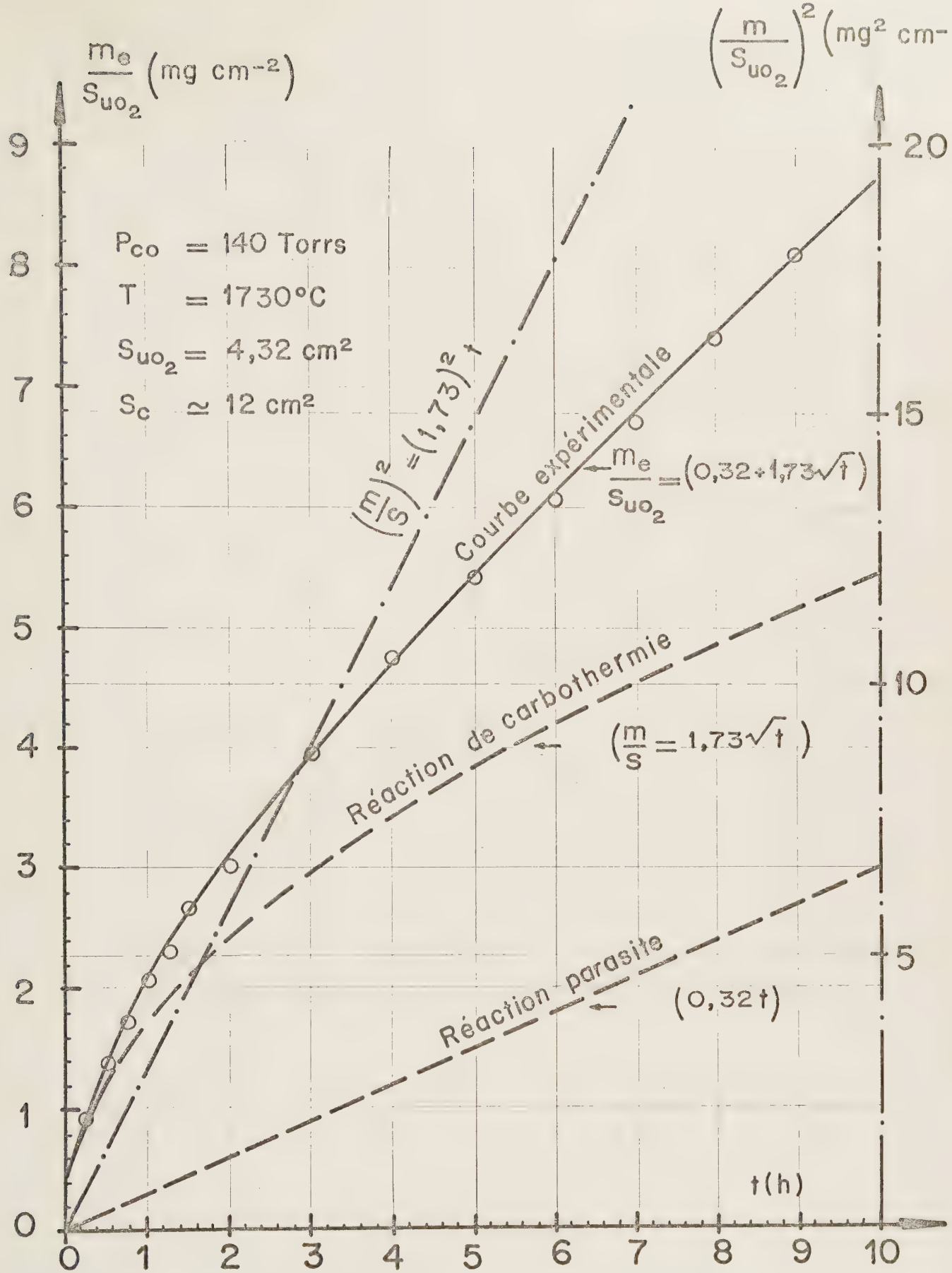
Pour chacun de ces essais, représentés respectivement sur les figures 15 et 16, nous avons supposé que la quantité de CO dégagée par unité de surface de dioxyde ($\frac{m_e}{S_{UO_2}}$) résultait

- de la réaction parasite, linéaire en fonction du temps
- et de la carboréduction du dioxyde par le graphite, supposée parabolique (voir § IV.3.3)

$$\frac{m_e}{S_{UO_2}} = a\,t + b\sqrt{t}$$

Les valeurs de a et b déterminées par la méthode des moindres carrés à partir des valeurs expérimentales m_e, S_{UO_2} et t nous permettent de construire les courbes cinétiques relatives à chacune des réactions précédentes (courbes en traits discontinus sur la figure 15). Pour la carbothermie réalisée en creuset de tungstène (figure 16) le coefficient b est pratiquement nul ($b = 3\ 10^{-2}$ $mg.cm^{-2}.h^{-1}$).

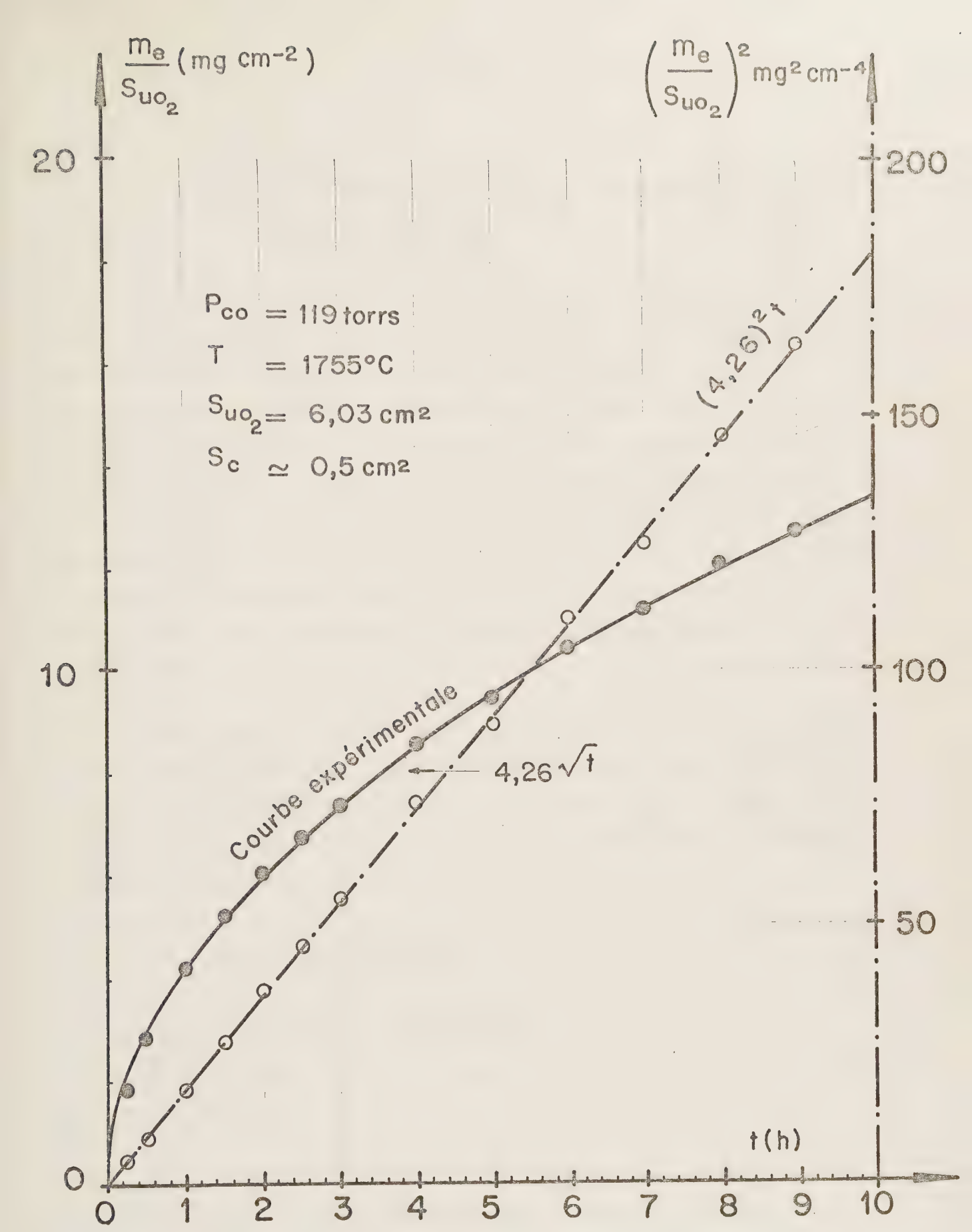
Les résultats comparés de ces deux essais montrent qu'il est possible, en diminuant la surface de graphite en contact avec l'atmosphère gazeuse de rendre négligeable la réaction parasite.



CARBOREDUCTION DU DIOXYDE D'URANIUM

(Plaquettes d'oxyde, creuset en graphite)

Fig:15



CARBOREDUCTION DU DIOXYDE D'URANIUM

(Plaquettes d'oxyde , creuset en tungstène)

Fig: 16

3.1.2 - Détermination expérimentale des conditions d'équilibre de la réaction étudiée

Avant d'entreprendre l'étude cinétique de la caboréduction du dioxyde d'uranium nous avons recherché, à l'aide de notre dispositif expérimental le lieu des points (P, T) pour lesquels la réaction démarre (réaction I) ainsi que celui des points où elle rétrograde (réaction II). Pour ce faire, nous nous plaçons à température constante et faisons évoluer la pression d'abord par valeurs décroissantes (réaction I) puis par valeurs croissantes (réaction II). Les deux courbes obtenues délimitent une région dans laquelle doit se trouver la courbe donnant en fonction de la température les valeurs de la pression d'équilibre de la réaction considérée. De la courbe moyenne nous déduisons les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie de la réaction.

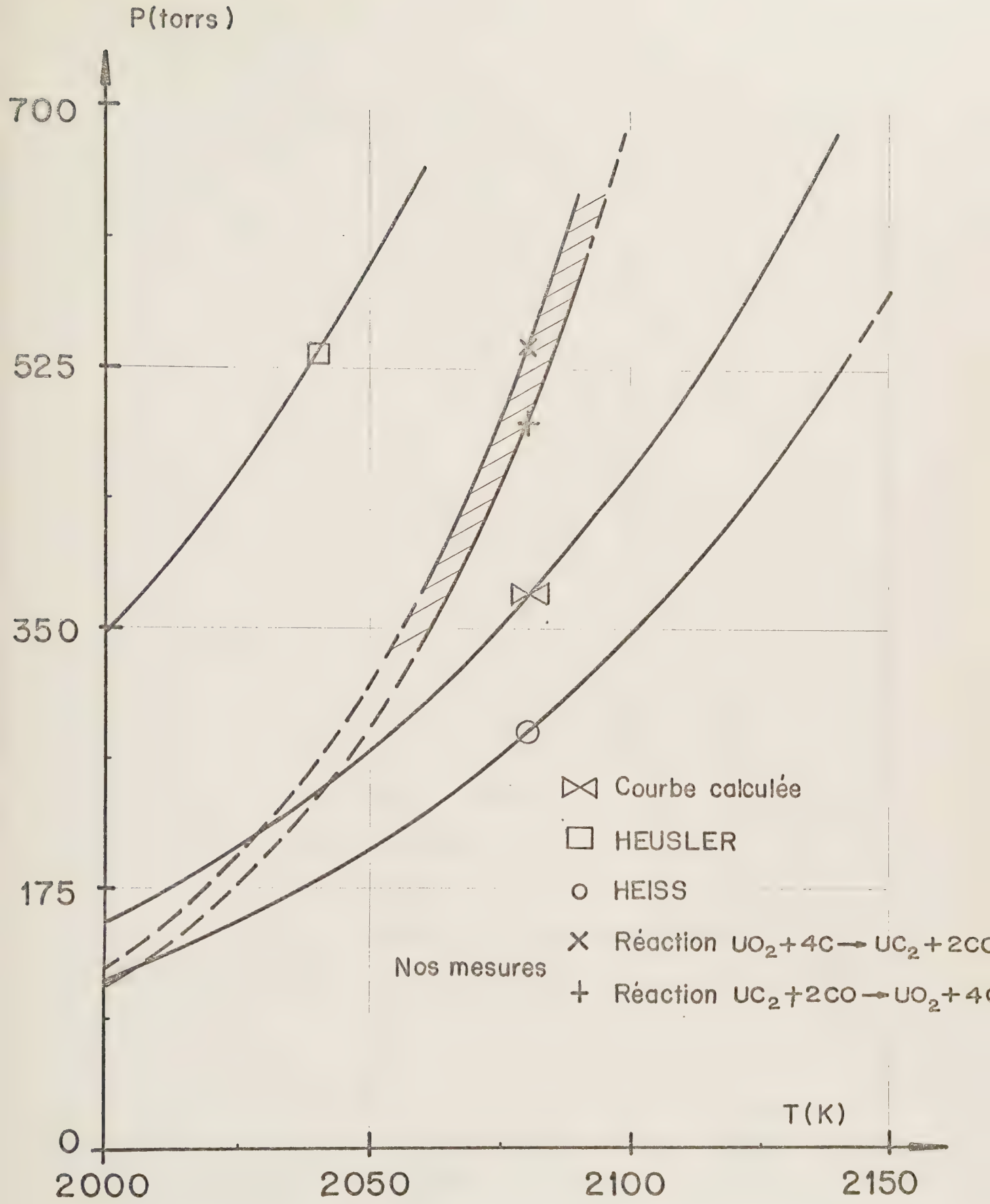
Nos résultats comparés aux diverses valeurs théoriques et expérimentales sont reproduits sur les figures 17 et 18. Nos valeurs de la pression d'équilibre sont acceptables : elles se situent entre celles de HEISS et de HEUSLER. Par contre celles de l'enthalpie et de l'entropie de la réaction le sont beaucoup moins : nos valeurs paraissent trop élevées.

IV.3.2 - Nature des produits de la réaction

3.2.1 - Dioxyde d'uranium résiduel

Sa composition initiale est modifiée par la présence de l'atmosphère gazeuse CO.

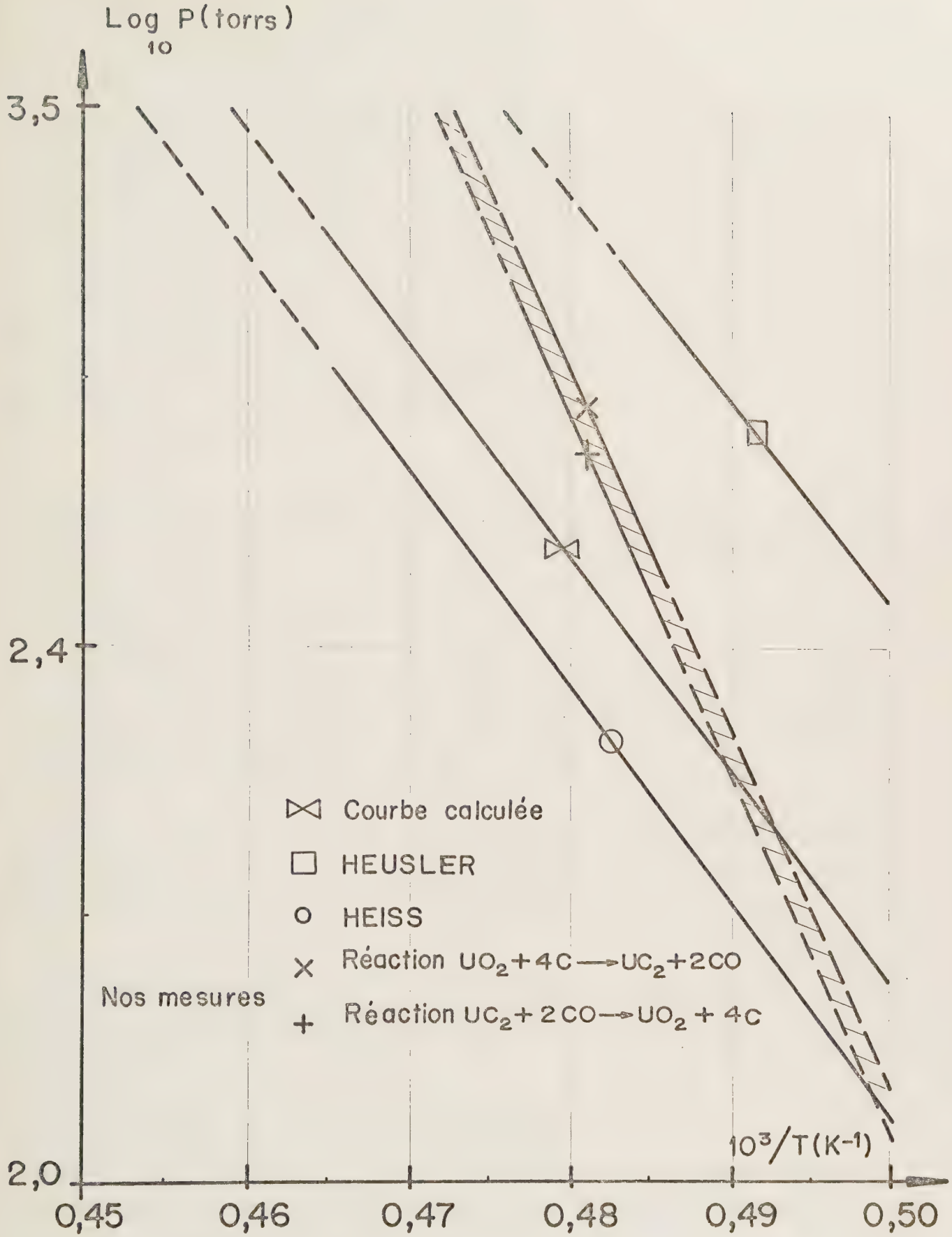
A partir des diagrammes d'équilibre donnant la pression partielle d'oxygène en fonction de la température pour des oxydes d'uranium de diverses compositions (§ II.1.3.2, figure 2) et pour le système C/CO (§ II.1.2.2, figure 1) il est possible d'estimer la composition de l'oxyde d'uranium dans les conditions de la réaction à condition de négliger l'influence du carbone sur la composition en oxygène de l'oxyde.



SYSTEME U-O-C- PRESSIONS D'EQUILIBRE DE LA REACTION $UO_2 + 4C \rightleftharpoons UC_2 + 2CO$

Comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature

Fig:17



SYSTEME U_O_C PRESSIONS D'EQUILIBRE

DE LA REACTION $UO_2 + 4C \rightleftharpoons UC_2 + 2CO$

Comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature

Fig: 18

S'il en est bien ainsi, quelles que soient les valeurs de pression et de température de nos domaines expérimentaux, le rapport O/U est pratiquement toujours le même. Il est voisin de 1,99 d'après les travaux de TETENBAUM, de 1,975 ceux de PATTORET.

3.2.2 - Dicarbure d'uranium

i. Analyse qualitative

* Diffraction des rayons X

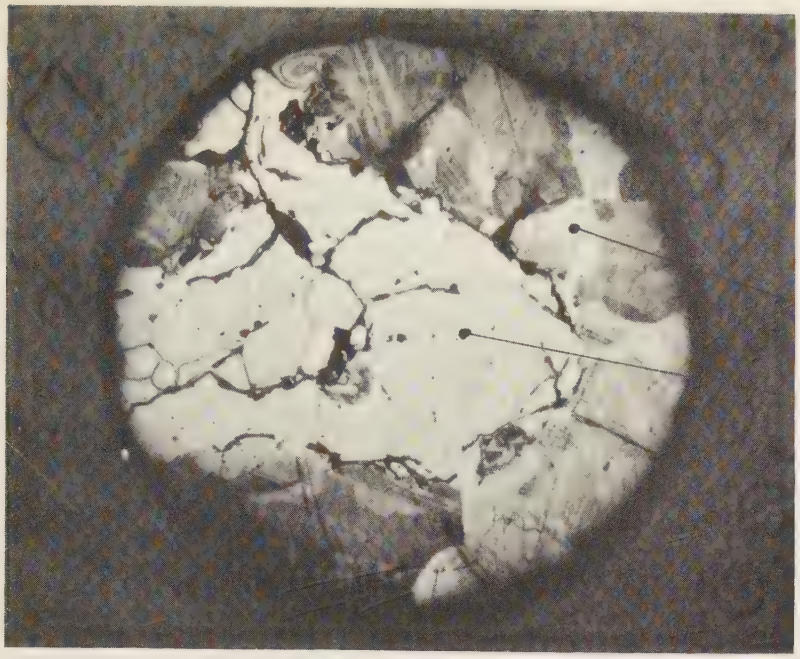
L'analyse par diffraction des rayons X des produits refroidis de la réaction indique que l'on est en présence d'un mélange de quatre phases solides : "UO_2", "UC_2", UC et graphite.

* Observation micrographique

Après chaque essai des particules d'oxyde qui viennent de subir la réaction carburante sont enrobées dans une résine synthétique polymérisable, puis sectionnées suivant un plan parallèle au plan diamétral.

Le diamètre extérieur des billes n'est pratiquement pas modifié par la réaction, une couche de carbure compact recouvre un noyau d'oxyde. Cela semble normal, le coefficient d'expansion est voisin de l'unité ($V_{UO_2}/V_{UC_2} \sim 1,08$ à 1850°C). L'attaque par un mélange acéto-nitrique révèle (voir figure 19) l'existence dans la couche périphérique d'une matrice de dicarbure d'uranium (gris clair) contenant des paillettes de mono carbure d'uranium (gris foncé).

D'après les résultats obtenus par LAUGIER lors de l'établissement du diagramme métastable U-C [16], ces observations indiquent qu'à haute température, nous sommes en présence d'une seule phase (dicarbure d'uranium) déficitaire en carbone : cette phase étant moins riche en carbone qu'à basse température, du monocarbure $UC_{1,0}$ précipite lors du refroidissement.



CARBURATION PARTIELLE

G × 118

$(UC_2 + UC)$

UO_2

CARBURATION TOTALE

G × 118

$(UC_2 + UC)$

PRODUIT FORME (Détail)

G × 1300

UC_2

UC

Fig: 19

* Observation à la microsonde de CASTAING

Les images électroniques des échantillons confirment que les paillettes contiennent moins de carbone que la matrice.

ii. Composition du dicarbure, à haute température

De 1500 à 1800°C les diagrammes de phases U-C donnent au voisinage de UC_2 une composition sensiblement constante et égale à 1,905.

Le dicarbure d'uranium en équilibre avec le dioxyde d'uranium, le graphite et le monoxyde de carbone est d'après PIALOUX [16], lacunaire, davantage même que ne l'indiquent les valeurs précédentes et ne contient que très peu d'oxygène (O/U ≃ quelques atomes pour mille). Pour HEISS [27] il est, dans ces conditions, stoechiométrique, la teneur en oxygène pouvant atteindre la valeur de 0,15 atome par atome d'uranium ; il ne devient -lacunaire que lors de l'absence de la phase graphite - Nos résultats ne permettent pas de trancher entre ces deux hypothèses.

IV.3.3 - Loi cinétique

- Voir annexes II et III

i. Oxyde en forme de plaquettes

A partir des courbes expérimentales donnant la perte de masse (m_e) de l'échantillon au cours du temps (t) nous avons tracé figure 16 la quantité de CO produite par unité de surface d'oxyde (S_{UO_2}) en fonction du temps (t) pour une carbothermie réalisée en creuset de tungstène, à 1755°C sous 119 torrs de CO. L'allure parabolique de cette courbe fait pressentir un régime de diffusion . S'il en est bien ainsi, la courbe $(m_e/S_{UO_2})^2 = f(t)$ est une droite, car dans le cas de plaquettes la surface du front de réaction reste sensiblement constante au cours du temps. C'est ce que nous obtenons effectivement.

ii. Oxyde en forme de microbilles

Pour des échantillons de forme sphérique, la loi cinétique ne peut se déduire directement des courbes expérimentales. Cependant il est possible, dans certains cas, de l'obtenir en calculant la relation entre le degré d'avancement* (α) et la durée (t) de la réaction. Lorsqu'une réaction entre des particules sphériques et un réactif pulvérulent en excès est du type parabolique, pour un coefficient d'expansion égal à l'unité, la transformée F (α) de VALENSI-CARTER est une fonction linéaire du temps (voir annexes II et III)

$$F(\alpha) = 1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = K.t$$

K la constante de vitesse est le produit de deux facteurs :

K_D qui ne dépend que du processus de diffusion, c'est la constante rationnelle de vitesse

K_R dont la valeur dépend de la masse et de la géométrie des particules d'oxyde utilisées.

A partir des thermogrammes expérimentaux nous avons construit les courbes $\alpha = f(t)$ du degré d'avancement de la réaction en fonction du temps (figures 20, 21, 22). Puis nous avons tracé les transformées F (α) de VALENSI-CARTER sur les figures 23, 24, 25. Elles confirment que pour diverses conditions de pression et de température le régime est bien diffusionnel. Pour ne pas surcharger les figures 21 et 24 nous n'avons pas représenté tous les essais réalisés.

iii. Conclusion

La réduction du dioxyde d'uranium par le carbone qui conduit au dicarbure est une réaction du type parabolique .

* le degré d'avancement est défini comme le rapport de la masse d'oxyde de carbone dégagée par la carboréduction du dioxyde à l'instant t à la masse totale de CO susceptible d'être produite par l'échantillon.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

* Billes d'UO_2 , graphite pulvérulent :

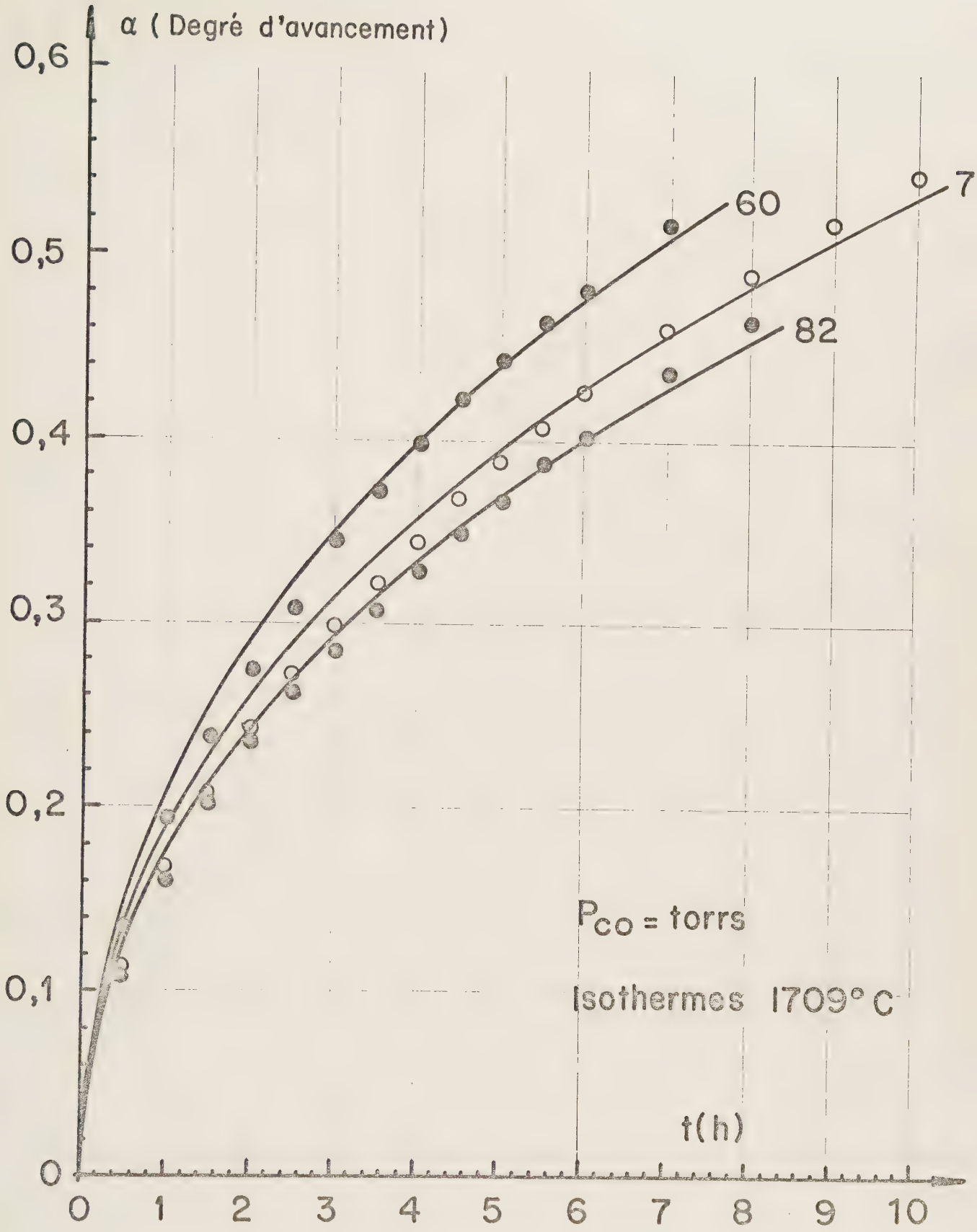
Isotherme 1750 °C											
P_{CO} (torrs)	87	92	98	108	125	135	141	152	161	172	176
$10^3 K$ (h^{-1})	5,96	6,74	6,24	6,71	4,80	3,52	2,89	2,57	2,38	2,54	1,89
$10^7 K_D$ $cm^{-1} h^{-1}$	1,34	1,52	1,40	1,50	1,08	0,79	0,65	0,57	0,54	0,56	0,43
$10^7 K_D = 1,27\ 10^{-2} (206 - P)$											

Isotherme 1709°C				Isotherme 1818°C			
P_{CO} (torrs)	60	70	82	212	304	411	510
$10^3 K$ (h^{-1})	5,53	4,28	3,69	16,4	14,1	8,56	5,55
$10^7 K_D$ $cm^{-1} h^{-1}$	1,20	0,93	0,80	3,54	3,05	1,90	1,23
$10^7 K_D = 1,78\ 10^{-2} (125-P)$				$10^7 K_D = 0,81\ 10^{-2} (659-P)$			

---

* Plaquettes d'UO_2, graphite pulvérulent :

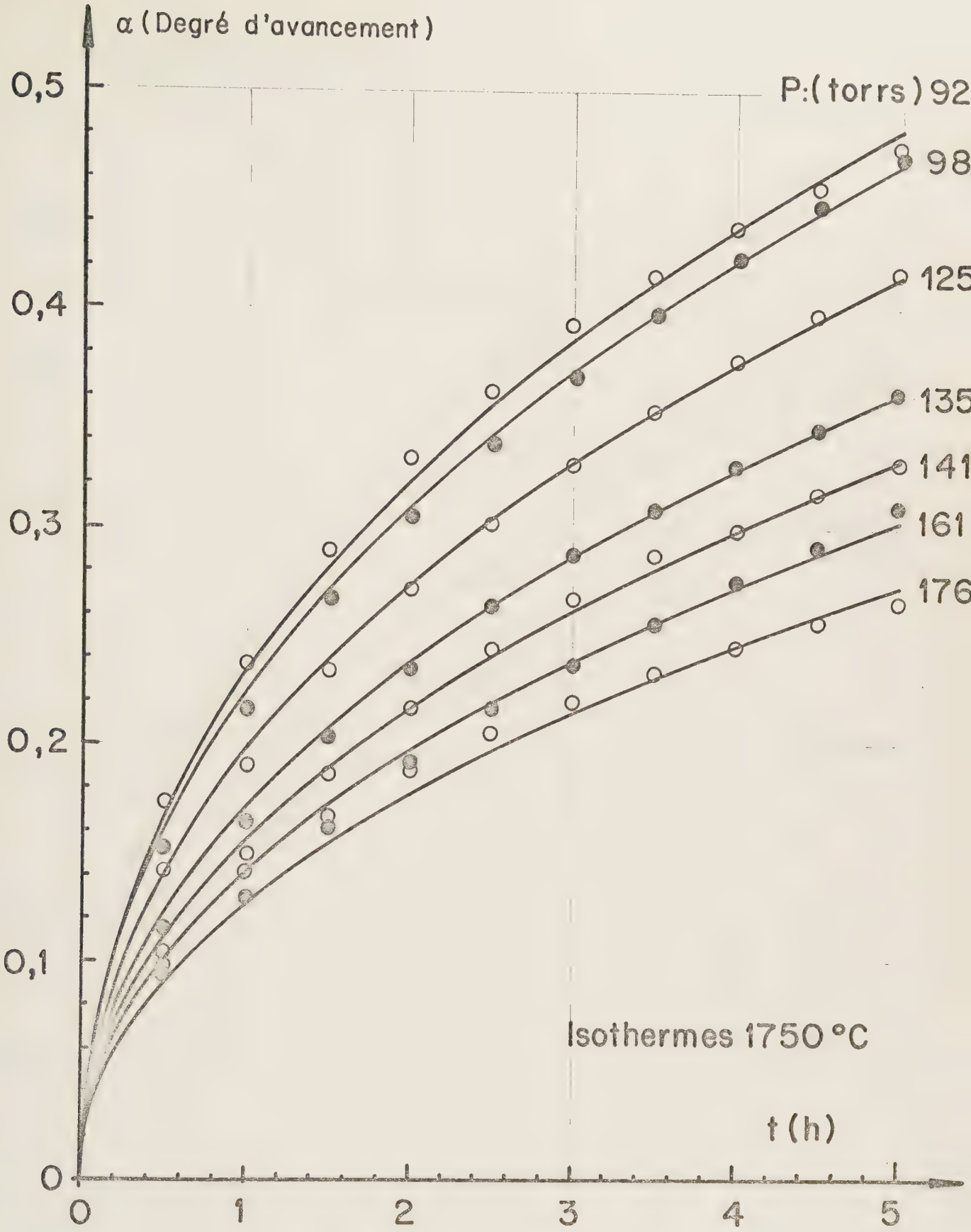
Réaction parasite	S_C (cm^2)	S_{UO_2} (cm^2)	T (°C)	P_{CO} (torrs)	$10^7 K_D$ $cm^{-1} h^{-1}$
AVEC	12	4,32	1730	140	0,21
SANS	0,5	6,03	1755	119	1,28



CARBOREDUCTION DE BILLES DE DIOXYDE D'URANIUM

Influence de la pression de CO

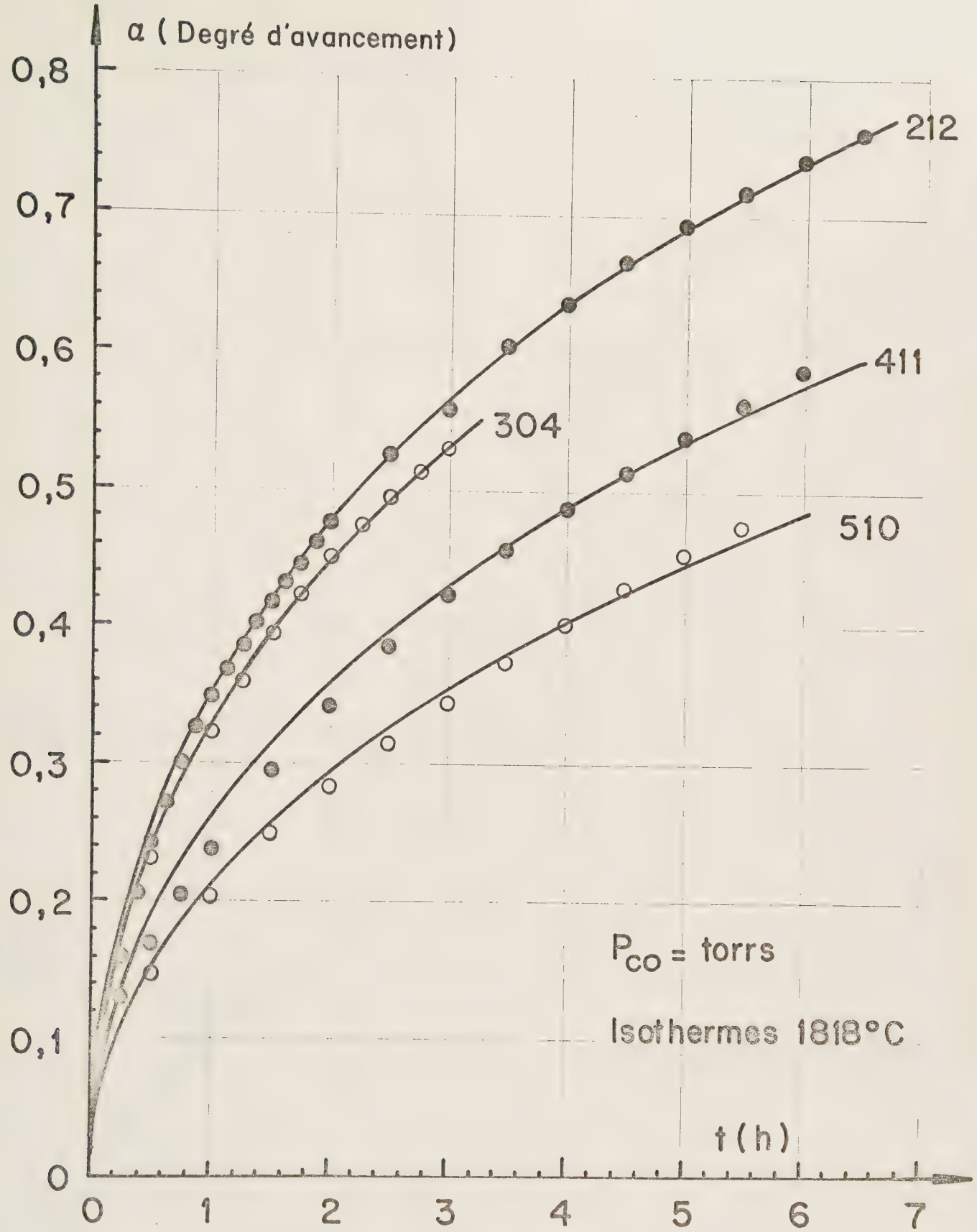
Fig: 20



CARBOREDUCTION DE BILLES DE DIOXYDE D'URANIUM

Influence de la pression de CO

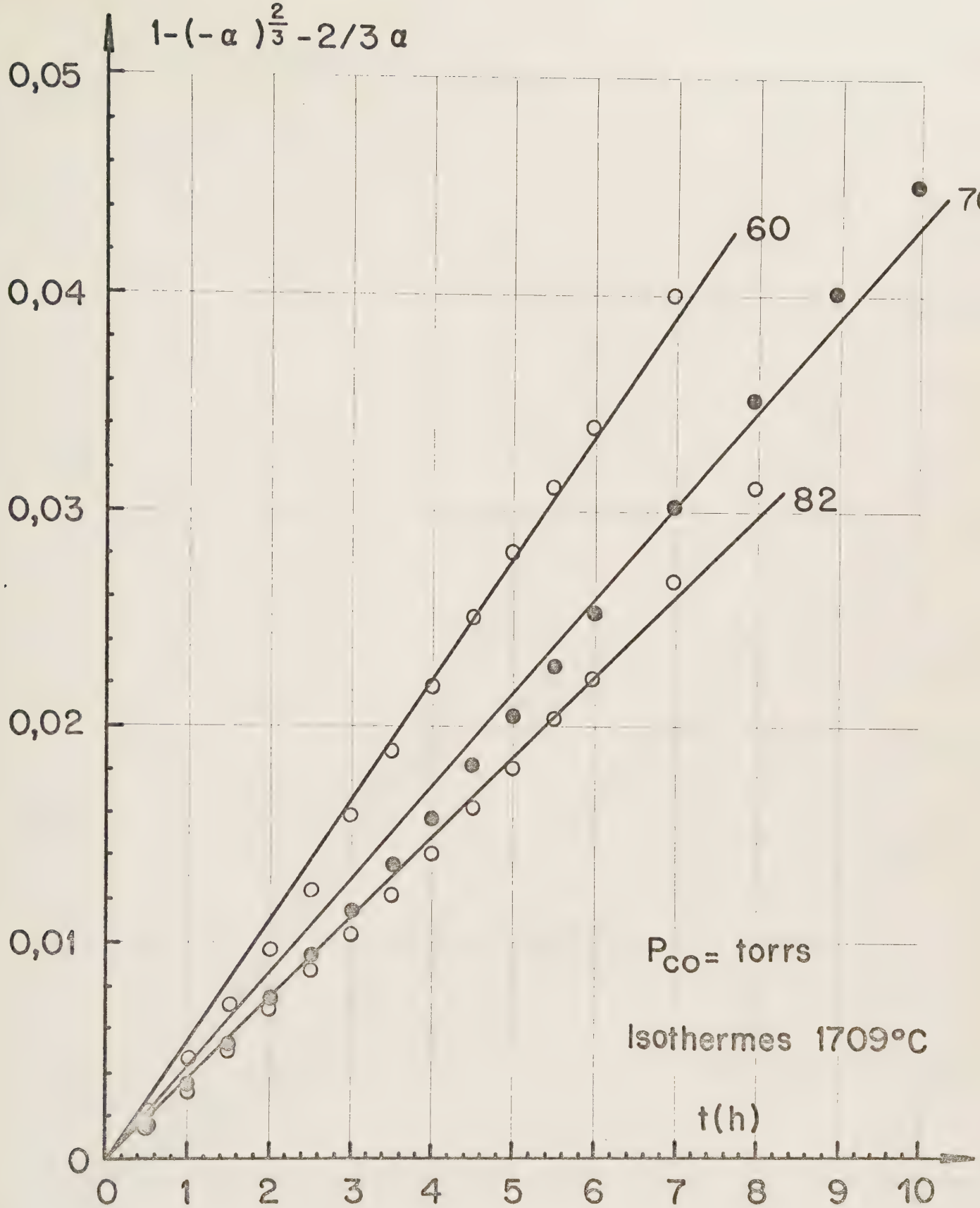
Fig: 21



CARBOREDUCTION DE BILLES DE DIOXYDE D'URANIUM

Influence de la pression de CO

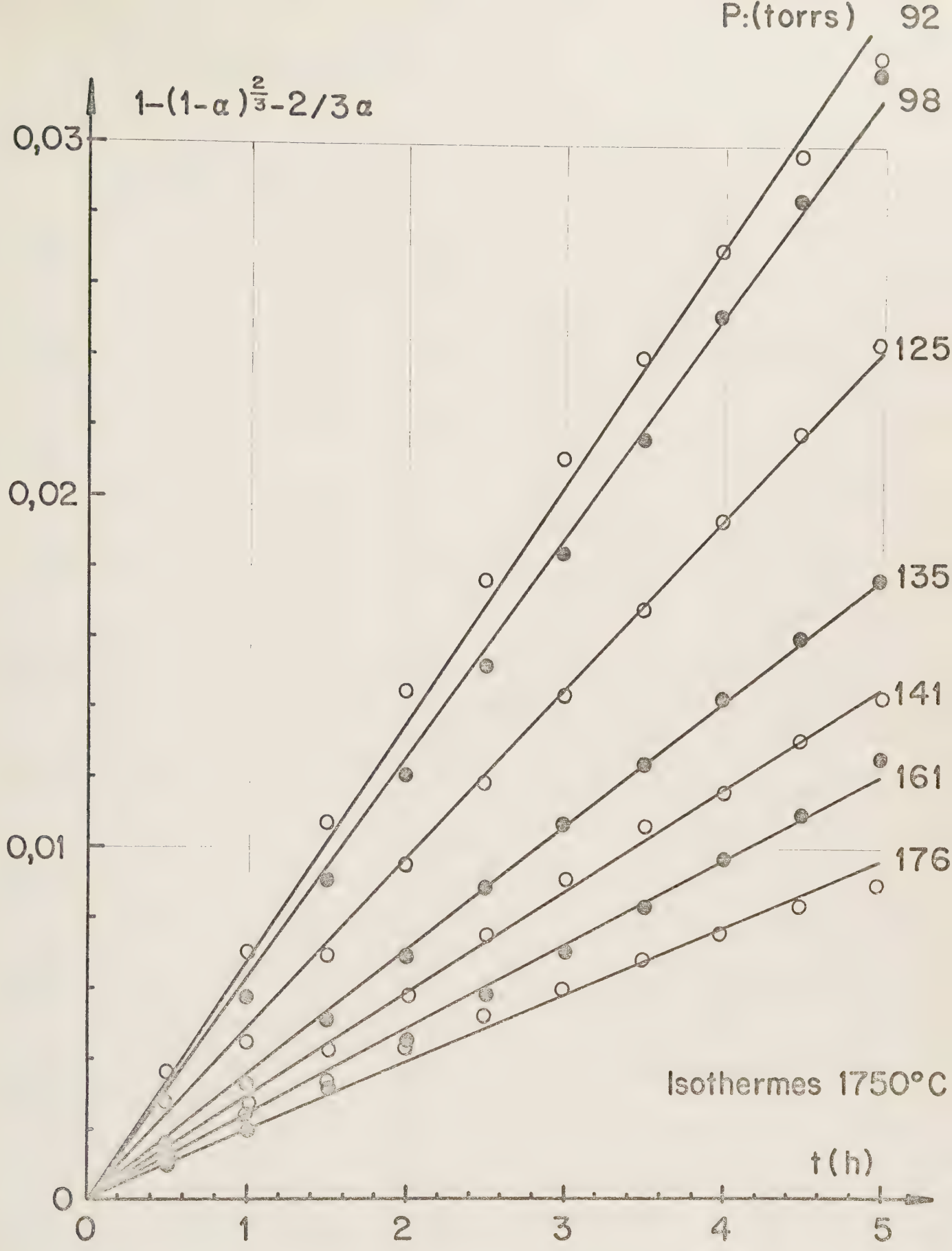
Fig: 22



CARBOREDUCTION DE BILLES DE DIOXYDE D'URANIUM

Influence de la pression de CO

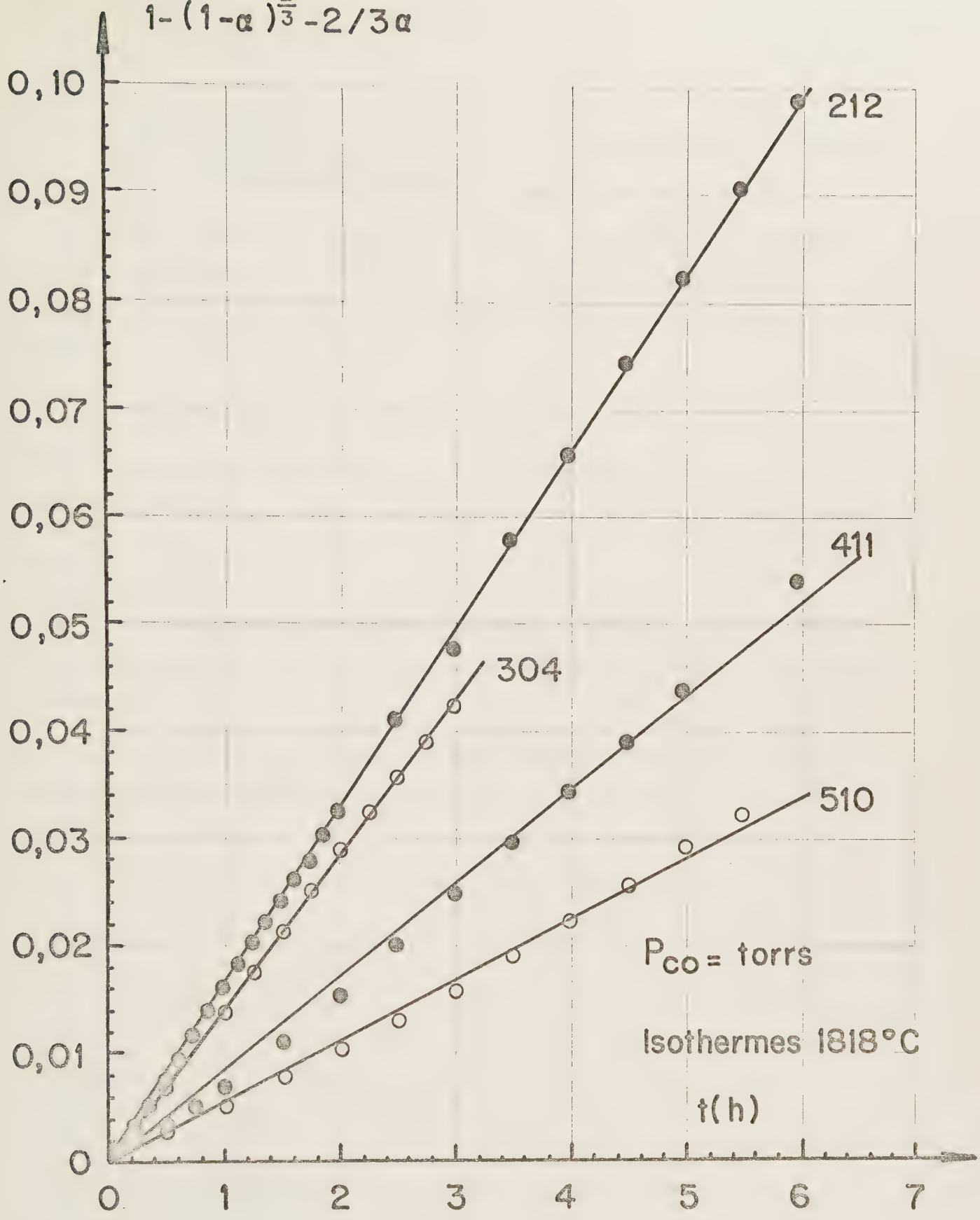
Fig: 23



CARBOREDUCTION DE BILLES DE DIOXYDE D'URANIUM

Influence de la pression de CO

Fig: 24



CARBOREDUCTION DE BILLES DE DIOXYDE D'URANIUM

Influence de la pression de CO

Fig: 25

IV.3.4 - Influence de la pression et de la température sur la constante rationnelle de vitesse

Sur la figure 26 nous avons porté les valeurs de la constante rationnelle de vitesse (K_D) en fonction de la pression de monoxyde de carbone pour les diverses carbothermies réalisées soit avec des billes soit avec des plaquettes d'oxyde.

On remarque :

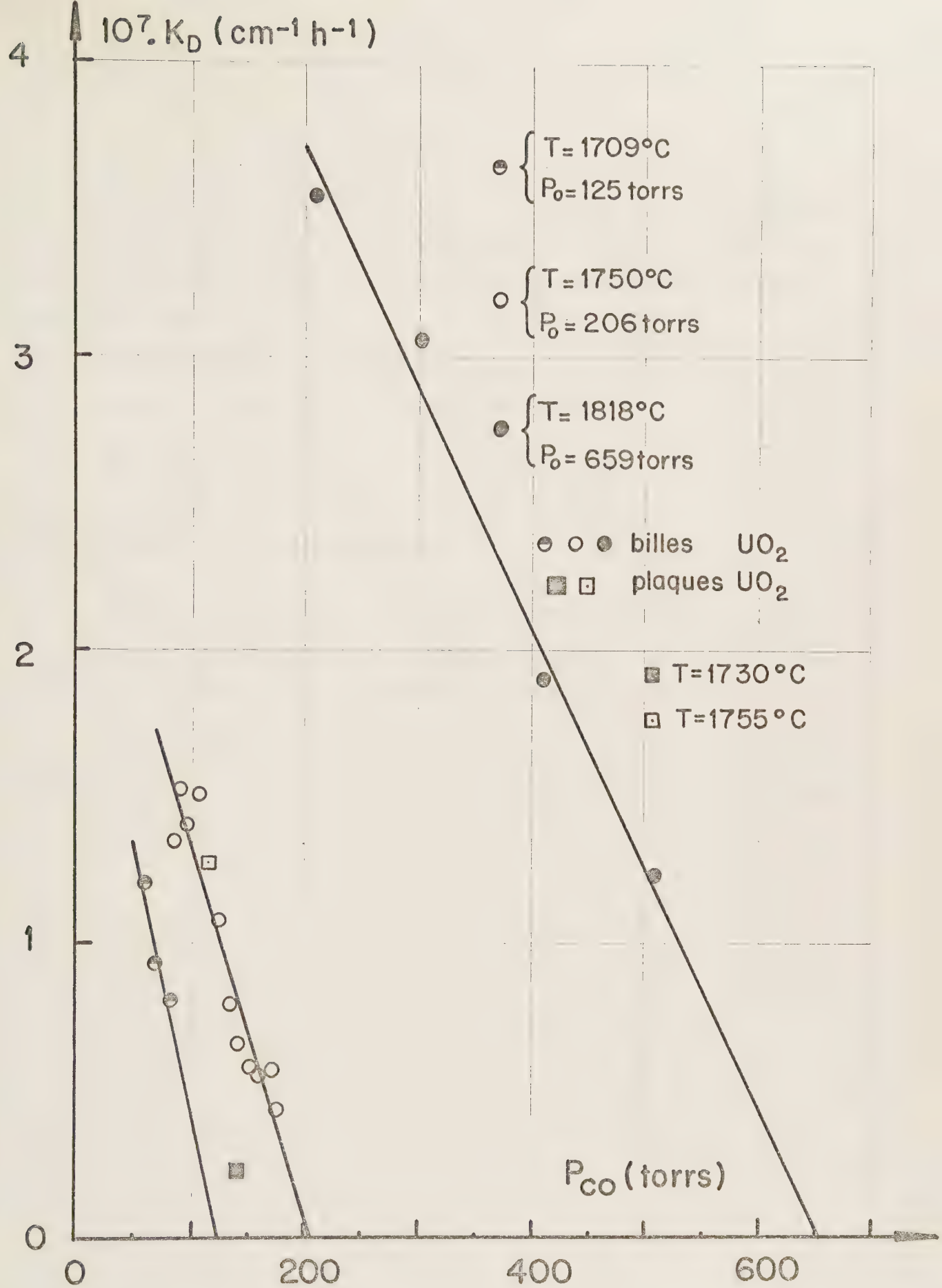
1 - A température constante, la constante de vitesse est une fonction décroissante de la pression. Cette fonction est approximativement linéaire:

$$K_D = B - A\,P$$

L'extrapolation de ces courbes à $K_D = 0$ (vitesse nulle) définie alors une pression P_o qui doit être la pression d'équilibre à la température considérée.

Nos valeurs ainsi obtenues sont comparées aux valeurs théoriques de la pression d'équilibre et à celles données par différents auteurs dans le tableau ci-dessous :

T (°C)		1709	1750	1818
P_o (torrs)	extrapolées	125	206	659
	théoriques	124	200	417
	HEUSLER	282	450	913
	HEISS	93	148	316
	PIAZZA SINNOTT	108	163	323



CARBOREDUCTION DU DIOXYDE D'URANIUM

Influence de la pression sur K_D

Fig: 26

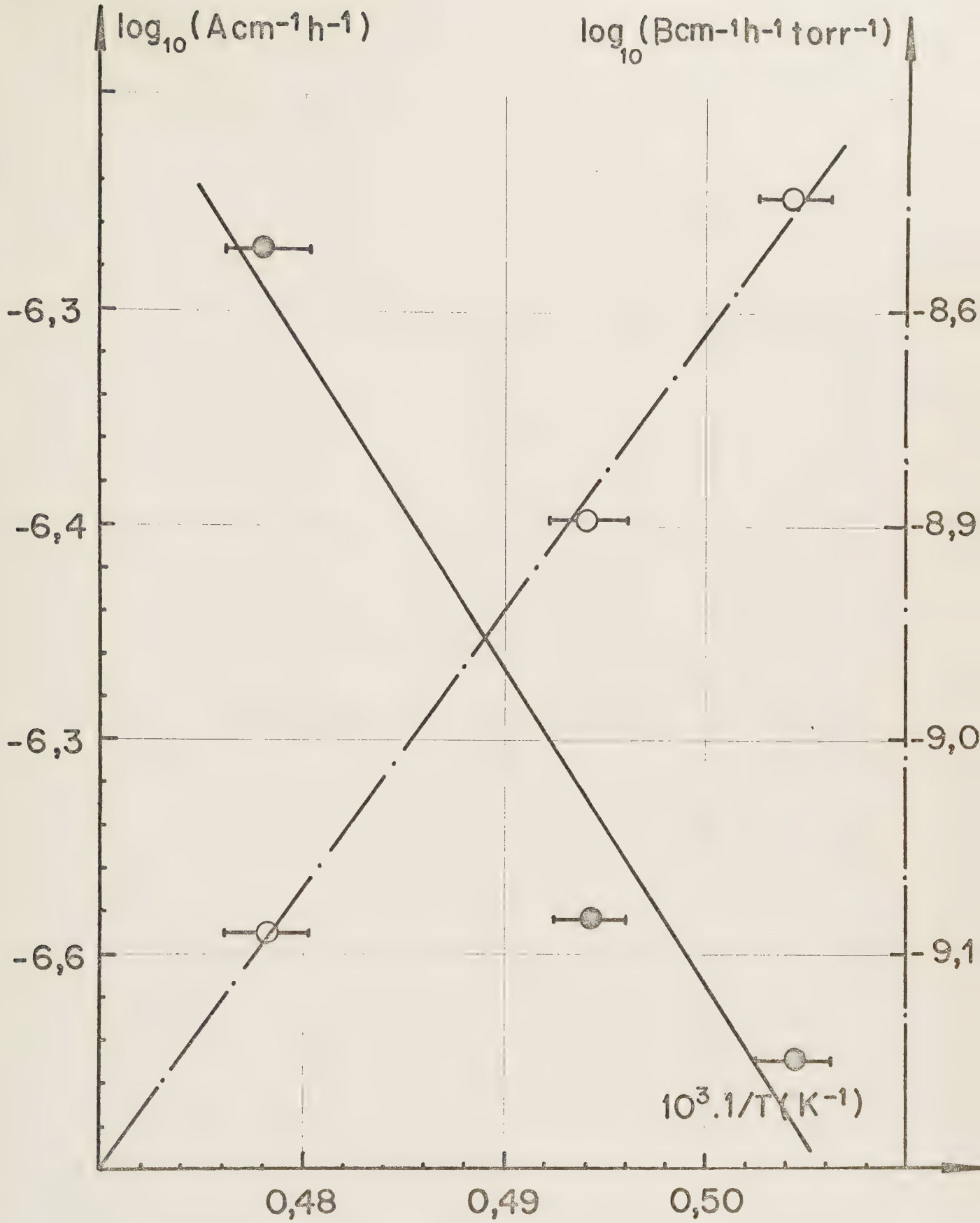
Nos valeurs, pour les deux températures les plus basses sont très voisines de celles calculées à partir des fonctions thermodynamiques. Par contre, pour la température la plus élevée, notre valeur est bien plus grande que la valeur calculée, elle est inférieure cependant à la valeur donnée par HEUSLER.

2 - Les résultats obtenus avec les plaquettes d'oxyde sont comparables avec ceux obtenus à partir de particules sphériques.

Sur la figure 27 nous avons porté respectivement les valeurs de $\log_{10} A$ et de $\log_{10} B$ en fonction de $1/T$. Les coefficients A et B semblent tous deux suivre une loi d'ARRHENIUS.

Comme toujours dans le cas d'une réaction hétérogène dont la vitesse dépend de la diffusion la détermination d'une énergie d'activation empirique de la réaction n'a pas grande signification.

La différence des "énergies" obtenues pour A (+ 67 Kcal) et pour B (-59 Kcal) est de + 126 Kcal. Cette valeur est à rapprocher de l'enthalpie de la réaction $\Delta H^\circ_\circ \simeq +$ 92 Kcal./Mole CO.



LOI D'ARRHENIUS

$K_D = A - BP$

Fig: 27

CHAPITRE V

INTERPRETATION DES RESULTATS

V.1 - HYPOTHESES STRUCTURALES

Pour des réactions du type gaz-métal il existe à l'intérieur du produit formé un déplacement de particules qui assure la mise en contact des réactants et permet à la réaction de se poursuivre. Ce mouvement de particules s'effectue par l'intermédiaire de défauts dans le produit de la réaction. L'interprètation de ces réactions hétérogènes s'appuie sur l'existence de défauts ponctuels - le plus souvent bien déterminés - dans un solide où la nature des liaisons interatomiques est connue.

A notre connaissance aucun travail ne précise la nature des défauts ponctuels présents dans le dicarbure d'uranium $UC_{2-x}O_y$. Pour interpréter nos résultats nous commencerons par envisager les défauts susceptibles d'exister dans le produit solide formé lors de la réaction.

V.1.1 - Rappels

Le dicarbure d'uranium formé suivant nos conditions de réaction est un composé non stoechiométrique qui contient de l'oxygène : $UC_{2-x}O_y$. Si l'oxygène est substitué aux groupements C_2, la formule brute précédente laisse supposer qu'il peut exister des défauts qui peuvent être dans ces conditions soit $(\frac{x}{2} - y)$ lacunes en sites C_2 soit $(x-2y)$ C en sites C_2. Mais d'autres défauts (voir § V.1.2) peuvent exister.

Dans un cristal parfait de dicarbure d'uranium (§ II.1.5.3) on distingue deux familles de sites interstitiels définis par rapport au sous réseau de l'uranium : les sites octaédriques (dimensions $h \sim 2,9$ Å, $\phi \sim 1,5$ Å) sont occupés par des doublets de carbone, les sites tétraédriques (diamètre moyen 0,8 Å) sont vides (figure 6) .

Il est possible que la structure du dicarbure d'uranium résulte d'une résonance entre les deux structures limites ioniques et métalliques, cette dernière étant probablement prépondérante. En fait la structure ionique pure semble extrêmement peu probable et nous considerons seulement les deux cas envisagés par ATOJI [13]

1 - Structure métallique pure

2 - Structure mixte "métallique-ionique".

V.1.2 - Défauts présents dans le dicarbure d'uranium formé par carbothermie du dioxyde

Dans ce paragraphe, comme dans la suite de ce travail nous utiliserons la notation de BESSON [35]

1.2.1 - Carbure typiquement métallique

Dans ce cas, les éléments métalliques sont chargés électriquement, les éléments non métalliques sont neutres.

L'élément normal du sous réseau métallique est l'ion U^{n+} nous écrirons $<U^{n+}>^{o}_{n+}$.

L'élément normal du sous réseau des éléments non métalliques est constitué par un doublet d'atomes de carbone placé dans un site octaédrique.

Nous l'écrirons : $<C_2>^{o}_{o}$

Nous admettrons que les défauts non métalliques présents sont, comme les éléments normaux, électriquement neutres, et situés dans des sites octaédriques. Ils comprennent non seulement [36]

- des atomes de carbone : $<C>^{o}_{o}$
- des lacunes : $<\ >^{o}_{o}$

mais aussi

- des atomes d'oxygène : $<O>^{o}_{o}$
- des molécules d'oxyde de carbone : $<CO>^{o}_{o}$

Chacune des particules C, O, CO a un encombrement inférieur à celui du doublet carbone C_2 (figure 28).

Etant donné la très petite taille des sites tétraédriques (diamètre moyen 0,8 Å) par rapport à celle de l'un quelconque des défaut neutres envisagés précédemment nous supposerons que ces défauts de substitution sont seuls susceptibles d'exister à l'exclusion de tout défaut interstitiel.

Cela implique que le sous réseau métallique possède un empilement parfait.

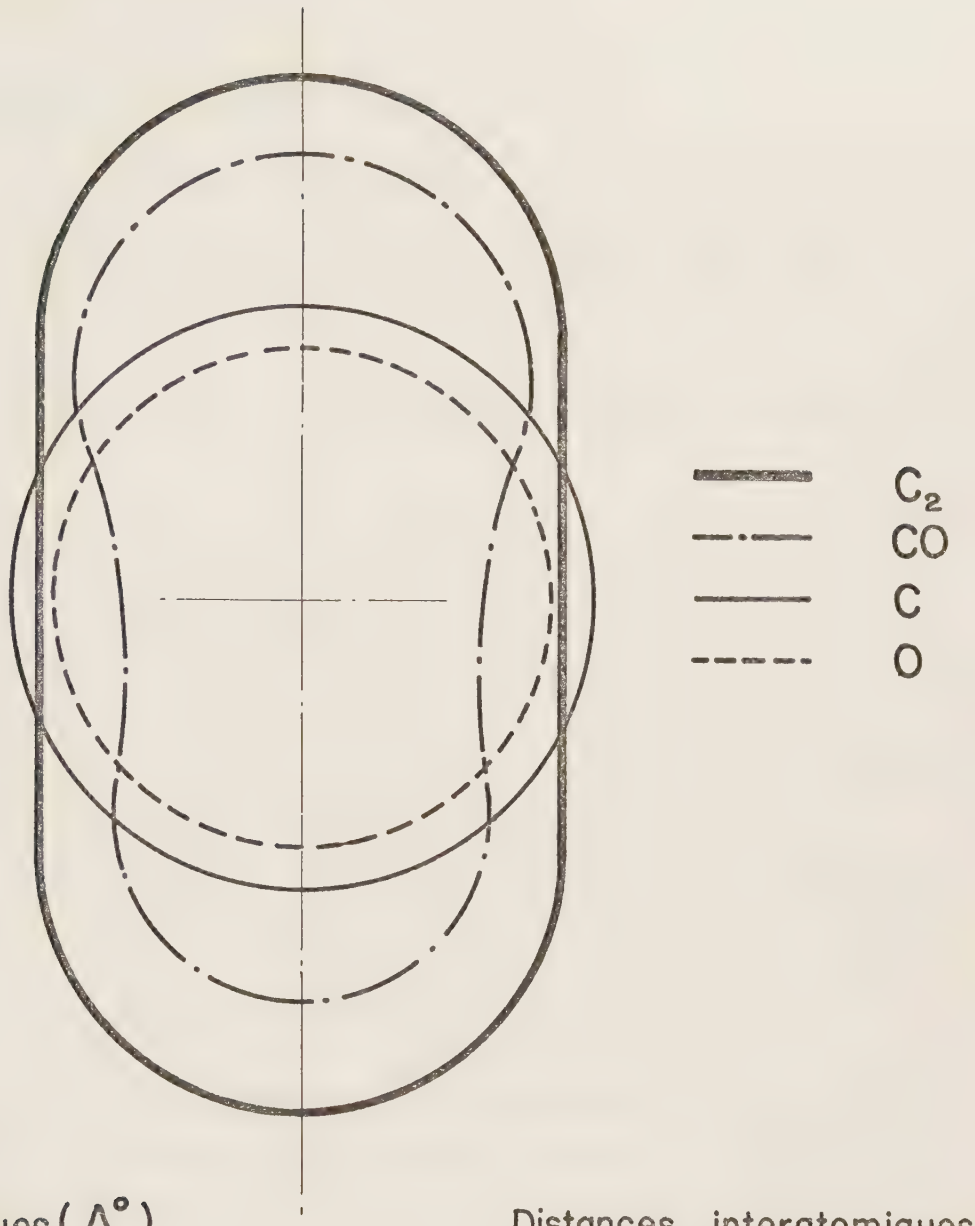
Remarque :

Etant donné les conditions expérimentales ($P_{O_2} \sim 10^{-16}$ atm, $T \sim 2000$ K) et la valeur de la constante de l'équilibre $O_2 \rightleftarrows 2\,O$ ($\log k_{2000K} \sim -6,4$) il semble plus vraisemblable d'envisager l'oxygène du dicarbure sous forme atomique que moléculaire bien qu'un site octaédrique ait un volume suffisant pour recevoir une molécule d'oxygène.

1.2.2 - Carbure du type ionique-métallique

Pour ce modèle, l'élément normal du sous réseau métallique est l'ion U^{n+} : $<U^{n+}>^{o}_{n+}$, celui du sous réseau carbone l'ion C_2^{2-} : $<C_2^{2-}>^{o}_{2-}$ Ces éléments sont associés à un gaz d'électrons contenant (n-2) électrons par atome d'uranium.

Tous les défauts que nous envisagerons seront chargés électriquement.



Rayons atomiques (A°)

C ≃ 0,76

C ≡ ≃ 0,6

O ≃ 0,66

O ≡ ≃ 0,5

Distances interatomiques (A°)

$(C-C)_{UC_2}$ 1,34

$(C-O)_{CO}$ 1,13

VOLUMES COMPARES DE

C_2 dans UC_2 , C , O et CO

Fig:28

* Défauts non métalliques de substitution

Nous pouvons envisager l'existence de

- lacunes : sites octaédriques vides habituellement occupés par un ion C_2^{2-} : $<>_{2-}^{2+}$

- ions carbone C^{4-} qui occupent un site chargé normalement deux fois négativement : $<C^{4-}>_{2-}^{2-}$

Une telle particule dont le rayon ionique est estimé à 2,6 Å, semble bien volumineuse pour entrer dans un site octaédrique défini par les U^{n+} (diamètre moyen du site : 1,5 Å). Cependant, la présence d'un ion C^{4-} dans le réseau modifie certainement la charge des ions uranium qui l'entourent, augmentant ainsi le caractère ionique de la liaison. Le changement de l'état d'ionisation s'accompagne d'une diminution de rayon atomique : 1,47 Å pour U^{n+}, 0,6 Å pour U^{4+}. En conséquence le volume du site octaédrique s'accroît et le logement d'un ion C^{4-} n'est plus impossible.

- ions oxygène O^{2-}, substitués à un élément normal : $<O^{2-}>_{2-}^{o}$

Le diamètre de cet ion est de 2,8 Å, inférieur à la plus grande dimension d'un site octaédrique mais nettement supérieur à la plus petite. L'insertion d'un tel ion ne peut se faire sans déformation notable du sous réseau métallique et de l'ion inséré.

* Défauts non métalliques interstitiels

Nous pouvons envisager l'existence d'un ion O^{2-} dans un site tétraédrique : (O^{2-}). Bien qu'en apparence il soit très volumineux, il peut y loger en modifiant la charge des ions uranium qui l'environnent.

* Défauts métalliques

Nous supposerons l'empilement du sous réseau métallique parfait (absence de lacune et absence d'éléments étrangers). Par contre nous avons vu que localement la charge de l'élément normal $<U^{n+}>_{n+}^{o}$ peut être modifiée, par exemple : $<U^{4+}>_{n+}^{(4-n)+}$.

V.1.3 - Hypothèses relatives au modèle adopté

Dans la suite de ce travail nous n'envisagerons que le cas du dicarbure typiquement métallique. Ce modèle est en effet le plus probable, il est en même temps beaucoup plus simple que le modèle ionique-métallique.

Nous rappelons les hypothèses déjà énoncées qui concernent ce modèle.

a/ - Le sous réseau métallique est constitué d'un empilement parfait d'ions uranium U^{n+}, dont la cohésion est du type métallique.

b/ - Les défauts non métalliques sont constitués d'atomes ou de molécules électriquement neutres, substitués aux éléments normaux, également neutres.

c/ - Dans le domaine de température qui nous intéresse d'une part le carbone dans le dicarbure d'uranium [37], d'autre part l'oxygène dans le dioxyde d'uranium [38][39] diffusent beaucoup plus rapidement que l'uranium [40].

Aussi nous considérons qu'en première approximation seuls se déplacent les éléments non métalliques, les ions uranium conservant leur position. Cette hypothèse est d'ailleurs vérifiée expérimentalement par le fait qu'après réaction les billes ne sont pas creuses et que leur rayon ne s'est sensiblement pas modifié, le coefficient d'expansion est voisin de un.

d/ - Enfin nous ferons l'hypothèse classique que les différents défauts présents sont considérés comme des espèces chimiques dissoutes dans un cristal parfait et que les lois des solutions diluées sont applicables bien que cette approximation soit discutable dans le cas d'écarts importants à la stoechiométrie.

V.2 - FORMULATION DES DEMI-REACTIONS D'INTERFACES

La réaction globale de formation du dicarbure d'uranium par carboréduction du dioxyde :

$$"UO_2" + 4\ C \rightarrow "UC_2" + 2\ CO$$

se compose en fait de deux processus d'interface distincts :

- une demi-réaction à l'interface oxyde-carbure, que l'on qualifiera d'intérieure

- une demi-réaction à l'interface carbure-carbone que l'on appellera demi-réaction extérieure.

Précédant les demi-réactions d'interfaces proprement dites, une première étape intervient : c'est la transformation de l'oxyde qui perd sa structure ionique pour prendre une structure de type métallique, proche de celle du dicarbure.

V.2.1 - Transformation du dioxyde à l'interface intérieure

i. De part et d'autre de l'interface oxyde-carbure, les ions métalliques possèdent une configuration voisine mais ont des charges très différentes. Nous supposons qu'en échangeant des électrons avec la bande de conduction du dicarbure les ions métalliques du dioxyde situés au voisinage de l'interface changent d'état d'ionisation et qu'ils passent de la charge +4 à la charge +n des ions métalliques du dicarbure :

$$<U^{4+}>^{o}_{4+} + (4-n)e \rightleftarrows <U^{n+}>^{o}_{n+}$$

Comme pour les réactions d'ionisation des défauts [41] nous supposerons cette réaction infiniment rapide, donc l'équilibre toujours réalisé.

ii. Dans le dioxyde d'uranium les sites octaédriques -définis par rapport à l'uranium - sont vides, les sites tétraédriques remplis. Dans le dicarbure, c'est le contraire. Ainsi, vu des sites octaédriques du sous réseau carbone du dicarbure, les ions oxygène du dioxyde apparaissent comme des interstitiels, les sites octaédriques comme des lacunes. Nous pouvons donc dire qu'à l'intérieur du dioxyde les sites du sous réseau carbone du dicarbure existent à l'état potentiel sous forme de lacunes. Pour distinguer les lacunes dont la source est le dioxyde d'uranium des lacunes qui peuvent exister à l'intérieur du dicarbure, nous noterons les premières : $< >^{o}_{o\,UO_2}$, les secondes : $< >^{o}_{o}$. Au voisinage de l'interface carbure-oxyde nous présumons que les ions oxygène $<O^{=}>^{o}_{2-}$ du dioxyde cèdent leurs électrons à la bande de conduction du dicarbure et donnent naissance à de nouveaux éléments : interstitiels et sites potentiels. Pour un oxyde stoechimétrique cette réaction s'écrit :

$$2 <O^{=}>^{o}_{2-} \rightleftarrows 2\,(O)_{UO_2} + < >^{o}_{o\,UO_2} + 4\,e$$

Nous considérons également l'équilibre comme toujours atteint.

En résumé, ce changement de structure s'écrit dans le cas d'oxyde stoechiométrique :

$$<U^{4+}>^{o}_{4+} + 2 <O^{=}>^{o}_{2-} \rightleftarrows <U^{n+}>^{o}_{n+} + < >^{o}_{o\,UO_2} + 2\,(O)_{UO_2} + ne$$

V.2.2 - Demi-réactions élémentaires

Nous appellerons demi-réactions élémentaires les réactions bimoléculaires, au plus, intervenant entre des particules élémentaires non métalliques qui proviennent de deux phases distinctes. Nous considèrerons que seules sont possibles de telles réactions à l'exclusion de toute interaction entre deux défauts, à l'intérieur du dicarbure.

2.2.1 - Demi-réactions élémentaires intérieures

Nous allons envisager ici les réactions entre les éléments non métalliques fournis par le dioxyde $(O)_{UO_2}$ et $<>^{o}_{o\ UO_2}$ et ceux qui occupent les sites octaédriques du dicarbure . Etant donné que les défauts envisagés pour le dicarbure occupent uniquement des sites "carbone", ces défauts ne peuvent être crées qu'à l'interface interne où se construit le réseau.

i. La lacune qui provient de l'oxyde $<>^{o}_{o\ UO_2}$ en réagissant avec un élément non métallique du dicarbure donne naissance à deux défauts :

$$<>^{o}_{o\ UO_2} + <C_2>^{o}_{o} \leftrightarrows 2\,<C>^{o}_{o}$$

$$<>^{o}_{o\ UO_2} + <CO>^{o}_{o} \leftrightarrows <C>^{o}_{o} + <O>^{o}_{o}$$

$$<>^{o}_{o\ UO_2} + <C_2>^{o}_{o} \leftrightarrows <>^{o}_{o} + <C_2>^{o}_{o}$$

$$<>^{o}_{o\ UO_2} + <O>^{o}_{o} \leftrightarrows <>^{o}_{o} + <O>^{o}_{o}$$

$$<>^{o}_{o\ UO_2} + <C>^{o}_{o} \leftrightarrows <>^{o}_{o} + <C>^{o}_{o}$$

Toutes ces réactions expriment la création d'un nouveau site pour le carbure.

Les trois dernières des réactions précédentes sont des réactions d'échange entre un site potentiel et un élément non métallique du dicarbure. Elles conduisent à la formation d'un nouveau site pour le carbure sous forme lacunaire et traduisent la double diffusion en sens contraire d'une lacune et d'un élément non métallique. De telles réactions d'échange peuvent s'écrire sous la forme simplifiée :

$$<>^{o}_{o\ UO_2} \leftrightarrows <>^{o}_{o}$$

En désignant par X' un élément normal ou un défaut, δ_1 et δ_2 des défauts, on peut formuler la réaction de formation d'un site non métallique pour le carbure à partir d'un site potentiel par :

$$< >^{o}_{o\ UO_2} + <X'>^{o}_{o} \leftrightarrows <\delta_1>^{o}_{o} + <\delta_2>^{o}_{o}$$

ii. Les oxygènes interstitiels fournis par l'oxyde peuvent s'éliminer :

- soit en réagissant avec un élément normal $<C_2>^{o}_{o}$. Cette réaction produit un gaz (du monoxyde de carbone) et un défaut :

$$(O)_{UO_2} + <C_2>^{o}_{o} \longrightarrow CO_{gaz}\nearrow + <C>^{o}_{o}$$

- soit en réagissant avec un défaut (δ' = lacune ou carbone atomique)

$$(O)_{UO_2} + <\delta'>^{o}_{o} \rightarrow <\delta' O>^{o}_{o}$$

iii. Cette réaction peut éventuellement être suivie de l'évacuation de la particule δO de son site sous forme de gaz : du monoxyde de carbone en ce qui nous concerne :

$$<CO>^{o}_{o} \rightarrow < >^{o}_{o} + CO_{gaz}\nearrow$$

iiii. En résumé, il existe trois types de demi-réactions intérieures élémentaires :

1I) Elimination d'un site potentiel de l'oxyde :

$$< >^{o}_{o\ UO_2} + <X'>^{o}_{o} \leftrightarrows <\delta_1>^{o}_{o} + <\delta_2>^{o}_{o}$$

2I) Elimination des oxygènes interstitiels :

$$\begin{cases} (O)_{UO_2} + <C_2>^{o}_{o} \leftrightarrows <C>^{o}_{o} + CO_{gaz}\nearrow \\ \qquad\qquad \text{ou (et)} \\ (O)_{UO_2} + <\delta'>^{o}_{o} \rightleftarrows <\delta' O>^{o}_{o} \end{cases}$$

3I) Libération éventuelle d'un site :

$$<CO>^{o}_{o} \rightarrow CO_{gaz}\nearrow + < >^{o}_{o}$$

2.2.2 - Demi-réactions élémentaires extérieures

Les demi-réactions extérieures sont des réactions entre phases solides : le graphite et le dicarbure d'uranium. En supposant, comme précédemment, le sous réseau de l'uranium figé, les demi-réactions extérieures ont lieu entre le carbone provenant du graphite et l'un des éléments non métalliques du carbure. Toujours dans le cas du carbure typiquement métallique nous schématiserons ces demi-réactions de la façon suivante :

$$C + <\delta>^{o}_{o} \rightarrow <X'>^{o}_{o}$$

δ représente un défaut, X' un défaut ou un élément normal C_2.

C'est selon une réaction de ce type - et seulement dans ce cas - que se forme un élément normal du sous réseau carbone du dicarbure :

$$C + <C>^{o}_{o} \rightarrow <C_2>^{o}_{o}$$

En conséquence, cette réaction devra nécessairement toujours exister. L'élément normal ainsi formé va ensuite diffuser dans le dicarbure.

Nous exprimerons le dégagement éventuel de gaz (monoxyde de carbone) à cette interface par la réaction.

$$<CO>^{o}_{o} \rightarrow CO_{gaz}\nearrow + <>^{o}_{o}$$

$<CO>^{o}_{o}$ peut être produit à l'interface extérieure ou provenir par diffusion de l'interface intérieure.

En résumé, 3 types de réactions élémentaires existent à l'interface extérieure :

IE) Formation d'un élément normal pour le dicarbure

$$C + <C>^{o}_{o} \rightarrow <C_2>^{o}_{o}$$

2E) Transformation d'un défaut en un autre

$$C + <\delta>^{o}_{o} \rightarrow <X'>^{o}_{o}$$

3E) Libération éventuelle d'un site

$$<CO>^{o}_{o} \rightarrow <>^{o}_{o} + CO_{gaz}\nearrow$$

V.2.3 - Demi-réactions proprement dites

Les demi-réactions proprement dites sont la somme de plusieurs demi-réactions élémentaires. La proportion des diverses étapes élémentaires est en relation avec la stoechiométrie. Si l'on considère les coefficients de la réaction étudiée stoechiométriques il faudra envisager une série de demi-réactions élémentaires mettant en jeu l'élimination d'un site potentiel $< >^{o}_{o\,UO_2}$, de deux oxygènes interstitiels $(O)_{UO_2}$ et de 4 C provenant du graphite. En toute rigueur nous devrions envisager toutes les combinaisons linéaires obtenues à partir de ces divers processus. Pour restreindre le nombre de cas à envisager nous ne le ferons pas. Nous supposerons alors que l'élimination du site potentiel ne peut s'effectuer que suivant une réaction faisant appel à l'un quelconque des trois processus 1I possibles.

Nous distinguons deux sortes de demi-réactions d'interfaces : les demi-réactions simples et les demi-réactions composées.

2.3.1 - Demi-réactions simples

Nous dénommerons ainsi les demi-réactions d'interface pour lesquelles il y a création d'un seul défaut à une interface, consommation à l'autre. Nous avons vu que les défauts sont créés à l'interface intérieure (réaction 1 I). Ils migrent ensuite vers l'extérieur où ils participent à la demi-réaction extérieure, créant ainsi un élément normal (o) pour le carbure. Cette migration implique la diffusion, en sens inverse, des sites normaux du sous réseau des éléments non métalliques.

Nous pouvons schématiser les demi-réactions simples de la façon suivante :

Pour l'interface intérieure :

$$UO_2 \rightleftharpoons \delta$$

ou

$$UO_2 \rightleftharpoons \delta + CO_{gaz}\nearrow$$

Pour l'interface extérieure :

$$C + \delta \leftrightarrows o$$

ou

$$C + \delta \leftrightarrows o + CO_{gaz}\nearrow$$

Les quatre demi-réactions simples dans le tableau suivant sont écrites sous forme élémentaire en faisant apparaître toutes les particules qui participent aux réactions élémentaires : les éléments de l'oxyde $<>^{o}_{o}\,UO_2$, $(O)_{UO_2}$, les éléments normaux du dicarbure $<C_2>^{o}_{o}$, les défauts $<\delta>^{o}_{o}$, le monoxyde de carbone gazeux $CO_{gaz}\nearrow$

$<\delta>^{o}_{o}$	Interface	DEMI-REACTIONS Elémentaires	DEMI-REACTIONS Simples
$<CO>^{o}_{o}$	Intérieure	$<>^{o}_{o}\,UO_2 + <C_2>^{o}_{o} \rightleftarrows 2<C>^{o}_{o}$ $(O)_{UO_2} + <C>^{o}_{o} \rightleftarrows <CO>^{o}_{o}$	$<>^{o}_{o}\,UO_2 + 2\,(O)_{UO_2} + <C_2>^{o}_{o}$ $\rightleftarrows 2<CO>$
	Extérieure	$<CO>^{o}_{o} \rightleftarrows <>^{o}_{o} + CO_{gaz}\nearrow$ $C + <>^{o}_{o} \rightleftarrows <C>^{o}_{o}$ $C + <C>^{o}_{o} \rightleftarrows <C_2>^{o}_{o}$	$2\,C + <CO>^{o}_{o} \rightleftarrows <C_2>^{o}_{o}$ $+ CO_{gaz}\nearrow$
$>^{o}_{o}$	Intérieure	$<>^{o}_{o}\,UO_2 + <C_2>^{o}_{o} \rightleftarrows 2<C>^{o}_{o}$ $(O)_{UO_2} + <C>^{o}_{o} \rightleftarrows <CO>^{o}_{o}$ $<CO>^{o}_{o} \rightleftarrows <>^{o}_{o} + CO_{gaz}\nearrow$	$<>^{o}_{o}\,UO_2 + 2\,(O)_{UO_2} + <C_2>^{o}_{o}$ $\rightleftarrows 2<>^{o}_{o} + 2\,CO_{gaz}\nearrow$
	Extérieure	$C + <>^{o}_{o} \rightleftarrows <C>^{o}_{o}$ $C + <C>^{o}_{o} \rightleftarrows <C_2>^{o}_{o}$	$2\,C + <>^{o}_{o} \rightleftarrows <C_2>^{o}_{o}$

$\delta >^{o}_{o}$	Interface	DEMI-REACTIONS Elémentaires	Simples
$C >^{o}_{o}$	Intérieure	$< >^{o}_{o\,UO_2} + < C_2 >^{o}_{o} \leftrightarrows 2 < C >^{o}_{o}$ $(O)_{UO_2} + < C_2 >^{o}_{o} \rightleftarrows < C >^{o}_{o} + CO_{gaz}\uparrow$	$< >^{o}_{o\,UO_2} + 2\,(O)_{UO_2} + 3 < C_2 >^{o}_{o}$ $\rightleftarrows 4 < C >^{o}_{o} + 2\,CO_{gaz}\uparrow$
	Extérieure	$C + < C >^{o}_{o} \rightleftarrows < C_2 >^{o}_{o}$	$C + < C >^{o}_{o} \rightleftarrows < C_2 >^{o}_{o}$
$< O >^{o}_{o}$	Intérieure	$< >^{o}_{o\,UO_2} + < C_2 >^{o}_{o} \leftrightarrows 2 < C >^{o}_{o}$ $(O)_{UO_2} + < C >^{o}_{o} \rightleftarrows < CO >^{o}_{o}$ $< CO >^{o}_{o} \rightleftarrows < >^{o}_{o} + CO_{gaz}\uparrow$ $(O)_{UO_2} + < >^{o}_{o} \rightleftarrows < O >^{o}_{o}$ $< >_{UO_2} \rightleftarrows < >^{o}_{o}$	$3 < >_{UO_2} + 6\,(O)_{UO_2} + < C_2 >^{o}_{o} \rightleftarrows$ $4 < O >^{o}_{o} + 2\,CO_{gaz}\uparrow$
	Extérieure	$C + < O >^{o}_{o} \rightleftarrows < CO >^{o}_{o}$ $< CO >^{o}_{o} \rightleftarrows < >^{o}_{o} + CO_{gaz}\uparrow$ $C + < >^{o}_{o} \rightleftarrows < C >^{o}_{o}$ $C + < C >^{o}_{o} \rightleftarrows < C_2 >^{o}_{o}$	$3\,C + < O >^{o}_{o} \rightleftarrows < C_2 >^{o}_{o} + CO_{gaz}\uparrow$

Remarques :

On voit que c'est la nature de la particule diffusante qui détermine le lieu de formation du monoxyde de carbone gazeux.

Un seul couple de demi-réactions simples conduit à la formation de monoxyde de carbone à l'interface extérieure, c'est celui où le défaut $<CO>_o^o$ intervient seul. Dans ce cas, l'échange de deux particules volumineuses CO et C_2 impose l'existence d'autres défauts (dont vraisemblablement des lacunes) pour permettre la diffusion. Ces défauts peuvent être en concentration constante et ne pas intervenir dans la diffusion mais il peut être intéressant d'envisager la possibilité de leur formation secondaire par transformation d'un défaut primaire (voir § ci-dessous).

2.3.2 - Demi-réactions composées

Comme nous l'avons mentionné dans la remarque du paragraphe précédent, nous envisagerons ici la transformation éventuelle, à l'interface extérieure, des défauts primaires (δ), créés à l'interface intérieure, en d'autres défauts (δ'). Ces nouveaux défauts (dits secondaires) peuvent participer à la diffusion et faciliter les échanges entre particules.

Les demi-réactions que nous allons envisager et que nous appellerons composées, sont des combinaisons linéaires des demi-réactions élémentaires vues précédemment. Comme nous l'avons déjà dit, nous n'envisagerons que les cas où l'élimination du site potentiel du dioxyde s'effectue suivant un seul des trois processus possibles, mais jamais suivant une combinaison des trois (réaction II).

Schématiquement elles s'écrivent ainsi :

Pour l'interface intérieure :

$$UO_2 + \delta' \rightleftarrows \delta$$

ou

$$UO_2 + \delta' \rightleftarrows \delta + CO_{gaz}\nearrow$$

Pour l'interface extérieure :

$$C + \delta \rightleftarrows \delta'$$

ou

$$C + \delta \rightleftarrows \delta' + CO_{gaz}\uparrow$$

i. Six types de demi-réactions composées sont envisageables à l'interface intérieure :

Type 1	Type 3	Type 5
$< >^{o}_{o\,UO_2} + <X'>^{o}_{o} \rightarrow <\delta_1>^{o}_{o}$ $+ <\delta_2>^{o}_{o}$ $(O)_{UO_2} + <\delta'>^{o}_{o} \rightarrow <\delta' O>^{o}_{o}$	$< >^{o}_{o\,UO_2} + <X'>^{o}_{o} \rightarrow <\delta_1>^{o}_{o}$ $+ <\delta_2>^{o}_{o}$ $(O)_{UO_2} + <C_2>^{o}_{o} \rightarrow CO_{gaz}\uparrow$ $+ <C>^{o}_{o}$	$< >^{o}_{o\,UO_2} + <X'>^{o}_{o} \rightarrow <\delta_1>^{o}_{o}$ $+ <\delta_2>^{o}_{o}$ $(O)_{UO_2} + <\delta'>^{o}_{o} \rightarrow <\delta' O>^{o}_{o}$ $(O)_{UO_2} + <C_2>^{o}_{o} \rightarrow CO_{gaz}\uparrow$ $+ <C>^{o}_{o}$
Type 2	Type 4	Type 6
réactions ci-dessus + $<CO>^{o}_{o} \rightarrow CO_{gaz}\uparrow + < >^{o}_{o}$	réactions ci-dessus + $<CO>^{o}_{o} \rightarrow CO_{gaz}\uparrow + < >^{o}_{o}$	réactions ci-dessus + $<CO>^{o}_{o} \rightarrow CO_{gaz}\uparrow + < >^{o}_{o}$

Un seul type de combinaison n'entraîne pas de dégagement gazeux à l'interface intérieure (type I).

ii. Il existe quatre types de demi-réactions extérieures composées :

Type 1	Type 3
$C + <C>_o^o \rightarrow <C_2>_o^o$ $<CO>_o^o \rightarrow CO_{gaz}\nearrow + <>_o^o$	$C + <C>_o^o \rightarrow <C_2>_o^o$
Type 2	Type 4
réactions ci-dessus + $C + <\delta>_o^o \rightarrow <X'>_o^o$	réactions ci-dessus + $C + <\delta>_o^o \rightarrow <X'>_o^o$

Ces réactions n'entrainent jamais la création de défauts mais seulement la disparition ou la transformation d'un défaut en un autre.

iii. Demi-réactions composées associées

Selon la nature des défauts présents dans le dicarbure, plusieurs mécanismes sont à envisager. Les divers couples de demi-réactions envisageables sont obtenus à partir des différentes combinaisons entre l'un des six types de demi-réactions intérieures et l'un des quatre types de demi-réactions extérieures à condition de prendre les mêmes défauts et au moins une demi-réaction qui produit du CO gazeux.

Il y a formation de gaz :

- à l'interface extérieure pour deux combinaisons
- à l'interface intérieure pour dix combinaisons, pour dix autres encore le CO se dégage aux deux interfaces.

V.3 - MECANISMES POSSIBLES POUR LA REACTION ETUDIEE

V.3.1 - Nature du processus limitant

Nous avons constaté expérimentalement que durant toute la réaction le régime cinétique est du type parabolique. L'état quasi-stationnaire est donc atteint dès le début de la réaction et nous pourrons, d'après BESSON et coll. [1], parler d'un régime pur dont la vitesse globale est limitée par un processus de diffusion.

Comme nous le verrons dans l'annexe II, on ne peut admettre la diffusion du gaz dans du dicarbure poreux. En conséquence, le dégagement de CO gazeux ne peut se produire qu'à l'interface extérieure graphite- carbure, le processus limitant est alors une diffusion en phase solide.

V.3.2 - Demi-réactions associées possibles

Dans le cas où la formation du monoxyde de carbone a lieu à l'interface extérieure, une seule combinaison type des demi-réactions intérieures et extérieures composées convient :

Interfaces	Demi-réactions élémentaires	proportions
Intérieure	$< >^{o}_{o\ UO_2} + <X'>^{o}_{o} \rightleftarrows <\delta_1>^{o}_{o} + <\delta_2>^{o}_{o}$	1
	$(O)_{UO_2} + <\delta'>^{o}_{o} \rightleftarrows <\delta' O>^{o}_{o}$	2
Extérieure	$C + <C>^{o}_{o} \rightleftarrows <C_2>^{o}_{o}$	x
	$C + <\delta>^{o}_{o} \rightleftarrows <X'>^{o}_{o}$	y
	$<CO>^{o}_{o} \rightleftarrows < >^{o}_{o} + CO_{gaz}\nearrow$	2

Avec $x + y = 4$ et $1 \leq x \leq 4$

A partir de ce modèle type plusieurs mécanismes sont à envisager. Comme l'élimination du site potentiel $<>^{o}_{o\ UO_2}$ peut s'effectuer suivant trois processus différents, celle d'un oxygène interstitiel $(O)_{UO_2}$ suivant deux, comme nous devons éliminer les sites potentiels et les interstitiels dans la proportion de 1 à 2 c'est neuf demi-réactions intérieures composées que nous aurons à envisager (toujours dans le cas où les diverses demi-réactions élémentaires de l'élimination du site potentiel ne peuvent pas intervenir simultanément). En fait, il n'existe que sept demi-réactions extérieures distinctes.

A chacune de ces demi-réactions extérieures, il est facile de faire correspondre les demi-réactions intérieures associées : ce sont celles qui font intervenir les mêmes défauts.

On retrouve évidemment parmi ces mécanismes le cas simple où le défaut $<CO>^{o}_{o}$ se forme et diffuse.

Le tableau ci-après rassemble les résultats.

L'examen de ce tableau amène un certain nombre de remarques :

1 - Nous obtenons un nombre de couples de demi-réactions envisageables beaucoup plus grand que celui obtenu dans les cas envisagés jusqu'ici en cinétique hétérogène. Cela résulte du fait que nous avons admis l'existence de quatre types de défauts dans le solide formé et la possibilité de transformation d'un défaut en un autre par une réaction d'interface.

2 - Le nombre d'étapes élémentaires est élevé : six pour la demi-réaction extérieure, trois ou quatre pour la demi-réaction intérieure. C'est la conséquence du nombre important de particules de réactifs : quatre carbones, deux oxygènes.

3 - Dans tous les mécanismes envisagés, le produit solide formé est traversé globalement, en sens contraire par deux flux de matière :

- un flux de carbone, de l'interface extérieure (source) vers l'interface intérieure

CAS	Particules diffusantes	Interface	Demi-réactions	Processus élémentaires
1	$\langle CO\rangle_o^o$ ↓	int.	$\langle\rangle_{oUO_2}^o + 2(O)_{UO_2} + \langle C_2\rangle_o^o \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} 2\langle CO\rangle_o^o$	$\langle\rangle_{oUO_2}^o + \langle C_2\rangle_o^o \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} 2\langle C\rangle_o^o$ $2\{(O)_{UO_2} + \langle C\rangle_o^o \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \langle CO\rangle_o^o$
		ext.	$2\,C + \langle CO\rangle_o^o \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \langle C_2\rangle_o^o + \langle CO\rangle\uparrow$	$C + \langle C\rangle_o^o \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \langle C_2\rangle_o^o$ $C + \langle\rangle_o^o \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \langle C\rangle_o^o$ $\langle CO\rangle_o^o \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \langle\rangle_o^o + \langle CO\rangle\uparrow$
2	$\langle O\rangle_o^o$ ↓ ↑ $\langle\rangle_o^o$	int.	$\langle\rangle_{oUO_2}^o + 2(O)_{UO_2} + \langle\rangle_o^o \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} 2\langle O\rangle_o^o$	$\langle\rangle_{oUO_2}^o \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \langle\rangle_o^o$ $2\{(O)_{UO_2} + \langle\rangle_o^o \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \langle O\rangle_o^o$
		ext.	$4C + 2\langle O\rangle_o^o \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \langle C_2\rangle_o^o + \langle\rangle_o^o + 2\langle CO\rangle\uparrow$	$C + \langle C\rangle_o^o \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \langle C_2\rangle_o^o$ $C + \langle\rangle_o^o \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \langle C\rangle_o^o$ $2\{ C + \langle O\rangle_o^o \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \langle CO\rangle_o^o$ $2\{ \langle CO\rangle_o^o \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \langle\rangle_o^o + CO\uparrow$
3	$\langle C\rangle_o^o$ $\langle O\rangle_o^o$ ↓ ↑ $\langle\rangle_o^o$	int.	$\langle\rangle_{oUO_2}^o + 2(O)_{UO_2} + \langle C_2\rangle_o^o + 2\langle\rangle_o^o \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} 2\langle C\rangle_o^o + 2\langle O\rangle_o^o$	$\langle\rangle_{oUO_2}^o + \langle C_2\rangle_o^o \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} 2\langle C\rangle_o^o$ $2\{(O)_{UO_2} + \langle\rangle_o^o \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \langle O\rangle_o^o$
		ext.	$2C + \langle C\rangle_o^o + \langle O\rangle_o^o \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \langle C_2\rangle_o^o + \langle\rangle_o^o + CO\uparrow$	$C + \langle C\rangle_o^o \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \langle C_2\rangle_o^o$ $C + \langle O\rangle_o^o \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \langle CO\rangle_o^o$ $\langle CO\rangle_o^o \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \langle\rangle_o^o + CO\uparrow$
4	$\langle\rangle_o^o$ $\langle CO\rangle_o^o$ ↓ ↑ $\langle C\rangle_o^o$	int.	$\langle\rangle_{oUO_2}^o + 2(O)_{UO_2} + 2\langle C\rangle_o^o \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} 2\langle CO\rangle_o^o + \langle\rangle_o^o$	$\langle\rangle_{oUO_2}^o \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \langle\rangle_o^o$ $2\{ (O)_{UO_2} + \langle C\rangle_o^o \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \langle CO\rangle_o^o$
		ext.	$4C + 2\langle CO\rangle_o^o + \langle\rangle_o^o \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \langle C_2\rangle_o^o + 2\langle C\rangle_o^o + 2\,CO\uparrow$	$C + \langle C\rangle_o^o \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \langle C_2\rangle_o^o$ $3\{ C + \langle\rangle_o^o \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \langle C\rangle_o^o$ $2\{ \langle CO\rangle_o^o \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \langle\rangle_o^o + CO\uparrow$

CAS	Particules diffusantes	Interface	Demi-réactions	Processus élémentaires
5	$\langle O\rangle^{\circ}_{\circ}$ $\langle CO\rangle^{\circ}_{\circ}$ ↓ ↑ $\langle C\rangle^{\circ}_{\circ}$	int.	$\langle\ \rangle^{\circ}_{\circ UO_2} + 2(O)_{UO_2} + \langle C\rangle^{\circ}_{\circ}$ $\overset{\rightarrow}{\leftarrow} \langle O\rangle^{\circ}_{\circ} + \langle CO\rangle^{\circ}_{\circ}$	$\langle\ \rangle^{\circ}_{\circ UO_2} \overset{\rightarrow}{\leftarrow} \langle\ \rangle^{\circ}_{\circ}$ $(O)_{UO_2} + \langle\ \rangle^{\circ}_{\circ} \overset{\rightarrow}{\leftarrow} \langle O\rangle^{\circ}_{\circ}$ $(O)_{UO_2} + \langle C\rangle^{\circ}_{\circ} \overset{\rightarrow}{\leftarrow} \langle CO\rangle^{\circ}_{\circ}$
		ext.	$4\ C + \langle O\rangle^{\circ}_{\circ} + \langle CO\rangle^{\circ}_{\circ} \overset{\rightarrow}{\leftarrow} \langle C_2\rangle^{\circ}_{\circ} +$ $\langle C\rangle^{\circ}_{\circ} + 2\ CO\uparrow$	$C + \langle C\rangle^{\circ}_{\circ} \overset{\rightarrow}{\leftarrow} \langle C_2\rangle^{\circ}_{\circ}$ $2\{C + \langle\ \rangle^{\circ}_{\circ} \overset{\rightarrow}{\leftarrow} \langle C\rangle^{\circ}_{\circ}$ $C + \langle O\rangle^{\circ}_{\circ} \overset{\rightarrow}{\leftarrow} \langle CO\rangle^{\circ}_{\circ}$ $2\{\ \langle CO\rangle^{\circ}_{\circ} \overset{\rightarrow}{\leftarrow} \langle\ \rangle^{\circ}_{\circ} + CO\uparrow$
6	$\langle C\rangle^{\circ}_{\circ}$ $\langle O\rangle^{\circ}_{\circ}$ ↓ ↑ $\langle CO\rangle^{\circ}_{\circ}$ $\langle\ \rangle^{\circ}_{\circ}$	int.	$\langle\ \rangle^{\circ}_{\circ UO_2} + 2(O)_{UO_2} + 2\langle\ \rangle^{\circ}_{\circ} +$ $\langle CO\rangle^{\circ}_{\circ} \overset{\rightarrow}{\leftarrow} \langle C\rangle^{\circ}_{\circ} + 3\langle O\rangle^{\circ}_{\circ}$	$\langle\ \rangle^{\circ}_{\circ UO_2} + \langle CO\rangle^{\circ}_{\circ} \overset{\rightarrow}{\leftarrow} \langle C\rangle^{\circ}_{\circ} + \langle O\rangle^{\circ}_{\circ}$ $2\{(O)_{UO_2} + \langle\ \rangle^{\circ}_{\circ} \overset{\rightarrow}{\leftarrow} \langle O\rangle^{\circ}_{\circ}$
		ext.	$4C + \langle C\rangle^{\circ}_{\circ} + 3\langle O\rangle^{\circ}_{\circ} \overset{\rightarrow}{\leftarrow}$ $\langle C_2\rangle^{\circ}_{\circ} + \langle CO\rangle^{\circ}_{\circ} + 2\langle\ \rangle^{\circ}_{\circ} + 2CO\uparrow$	$C + \langle C\rangle^{\circ}_{\circ} \overset{\rightarrow}{\leftarrow} \langle C_2\rangle^{\circ}_{\circ}$ $3\{C + \langle O\rangle^{\circ}_{\circ} \overset{\rightarrow}{\leftarrow} \langle CO\rangle^{\circ}_{\circ}$ $2\{\ \langle CO\rangle^{\circ}_{\circ} \overset{\rightarrow}{\leftarrow} \langle \overset{\circ}{\times}_{\circ} + CO\uparrow$
7	$\langle C\rangle^{\circ}_{\circ}$ $\langle O\rangle^{\circ}_{\circ}$ $\langle CO\rangle^{\circ}_{\circ}$ ↓ ↑ $\langle\ \rangle^{\circ}_{\circ}$	int.	$\langle\ \rangle^{\circ}_{\circ UO_2} + 2(O)_{UO_2} + \langle C_2\rangle^{\circ}_{\circ} + \langle\ \rangle^{\circ}_{\circ}$ $\overset{\rightarrow}{\leftarrow} \langle C\rangle^{\circ}_{\circ} + \langle O\rangle^{\circ}_{\circ} + \langle CO\rangle^{\circ}_{\circ}$	$\langle\ \rangle^{\circ}_{\circ UO_2} + \langle C_2\rangle^{\circ}_{\circ} \overset{\rightarrow}{\leftarrow} 2\ \langle C\rangle^{\circ}_{\circ}$ $(O)_{UO_2} + \langle C\rangle^{\circ}_{\circ} \overset{\rightarrow}{\leftarrow} \langle CO\rangle^{\circ}_{\circ}$ $(O)_{UO_2} + \langle\ \rangle^{\circ}_{\circ} \overset{\rightarrow}{\leftarrow} \langle O\rangle^{\circ}_{\circ}$
		ext.	$4C + \langle C\rangle^{\circ}_{\circ} + \langle O\rangle^{\circ}_{\circ} + \langle CO\rangle^{\circ}_{\circ}$ $\overset{\rightarrow}{\leftarrow} \langle C_2\rangle^{\circ}_{\circ} + \langle\ \rangle^{\circ}_{\circ} + 2\ CO\uparrow$	$2\{C + \langle C\rangle^{\circ}_{\circ} \overset{\rightarrow}{\leftarrow} \langle C_2\rangle^{\circ}_{\circ}$ $C + \langle\ \rangle^{\circ}_{\circ} \overset{\rightarrow}{\leftarrow} \langle C\rangle^{\circ}_{\circ}$ $C + \langle O\rangle^{\circ}_{\circ} \overset{\rightarrow}{\leftarrow} \langle CO\rangle^{\circ}_{\circ}$ $2\{\ \langle CO\rangle^{\circ}_{\circ} \overset{\rightarrow}{\leftarrow} \langle\ \rangle^{\circ}_{\circ} + CO\uparrow$

- un flux d'oxygène, de l'intérieur (source) vers l'extérieur. Ces deux flux sont égaux, ils correspondent à l'élimination du monoxyde de carbone gazeux.

4 - Certains défauts interviennent au cours d'étapes élémentaires mais ne participent pas à la diffusion. Ces espèces que nous pouvons qualifier de fugitives n'apparaissent pas dans l'écriture de la demi-réaction globale.

5 - Dans la plupart des cas envisagés, trois espèces différentes de défauts participent à la diffusion. Le cas n° 1 semble particulièrement simple (un seul défaut), les cas 6 et 7 particulièrement complexes (quatre défauts).

V.3.3 - Influence de la pression sur la constante rationnelle de vitesse

L'influence de la pression sur la constante de vitesse permet souvent de faire un choix entre plusieurs mécanismes envisageables [1].

Pour la réaction considérée, dans le cas d'un dégagement gazeux à l'interface extérieure nous avons vu que diverses réactions d'interface peuvent intervenir et que pour chaque couple de demi-réactions il correspond un ensemble de particules diffusantes bien définies. Pour sélectionner ces différents mécanismes nous allons établir l'expression théorique de la constante de vitesse en fonction de la pression de la phase gazeuse. Nous ne retiendrons que les mécanismes conduisant à une expression en accord avec les résultats expérimentaux : la constante rationnelle de vitesse est une fonction linéaire et décroissante de la pression.

Comme nous nous trouvons dans un régime pur de diffusion en phase solide, les lois de pression sont établies en considérant les réactions de sorption et les demi-réactions d'interface constamment équilibrées.

On désignera par

$(C_X^o)_i$ la concentration de l'élément X du sous réseau non métallique du dicarbure en équilibre à l'interface intérieure

$(C^o_X)_e$ celle en équilibre à l'interface extérieure

P la pression du gaz lors de la réaction

P_o la pression à l'équilibre

K_{ej} la constante d'action de masse du j^{em} équilibre à l'interface extérieure

K_{ij} celle du j^{em} équilibre à l'interface intérieure

D_X le coefficient de diffusion de la particule X dans le carbure

* cas 1 : Diffusion d'un seul défaut : $< CO >^o_o$

Les demi-réactions élémentaires conduisent à :

$$(C^o_{CO})_e = \frac{P}{K_e} \quad (*)$$

$$(C^o_{CO})_i = K_i$$

La constante rationnelle de vitesse :

$$K_D = D_{CO} [(C^o_{CO})_i - (C^o_{CO})_e]$$

s'écrit alors :

$$K_D = D_{CO} [K_i - \frac{P}{K_e}]$$

soit en faisant apparaître P_o :

$$K_D = \frac{D_{CO}}{K_e} [P_o - P]$$

* cas 2 : Diffusion de deux défauts en sens inverse $< >^o_o$ et $< O >^o_o$

La constante rationnelle de vitesse s'écrit :

$$K_D = D_o [(C^o_O)_i - (C^o_O)_e] = D_L [(C^o_L)_i - (C^o_L)_e]$$

(*) La constante K_e ainsi définie, inclue la constante d'équilibre de sorption du CO gazeux.

La loi d'action de masse appliquée aux demi-réactions indépendantes fournit deux équations :

$$(C_O^o)_i^2 = K_i \, (C_L^o)_i$$

$$(C_L^o)_e \cdot P^2 = K_e \, (C_O^o)_e^2$$

Pour résoudre ce problème, il nous manque une équation.

Mais nous pouvons toujours considérer que l'une des particules est beaucoup plus mobile que l'autre, son gradient de concentration dans le solide est alors nul.

Seul le cas où la concentration en lacune demeure constante conduit à une loi linéaire et décroissante en fonction de la pression :

$$K_D = D_O \cdot \ell^{1/2} \cdot \left[(K_i)^{1/2} - \frac{P}{(K_e)^{1/2}} \right]$$

avec $(C_L^o)_i = (C_L^o)_e = \ell$

soit en faisant apparaître la pression d'équilibre P_o

$$K_D = \frac{D_O \cdot \ell^{1/2}}{(K_e)^{1/2}} \, (P_o - P)$$

* cas 3, 4 et 5 : Diffusion de trois particules, dont deux différentes de l'extérieur vers l'intérieur

De la même façon que précédemment les équilibres interfaciaux nous fournissent un nombre insuffisant d'équations pour résoudre le problème dans le cas général.

Une équation nous manque. Nous supposerons alors que l'un des défauts diffuse rapidement, sa concentration est alors constante dans la couche de carbure. Pour chacun des cas envisagés ici il existe trois possibilités, mais une seule par cas conduit à une loi de pression conforme aux résultats expérimentaux.

Pour les cas 4 et 5 il correspond une concentration constante pour les défauts $<C>^{o}_{o}$, pour le cas 3 une concentration constante en lacunes.

Mais nous pouvons aussi admettre qu'une seule particule diffuse lentement, dans ce cas elle impose sa vitesse au processus, nous dirons alors que l'on a un régime de diffusion pure.

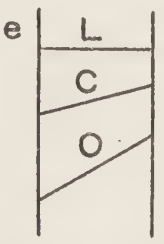
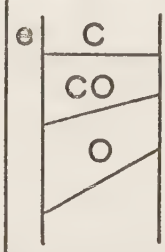
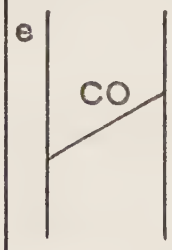
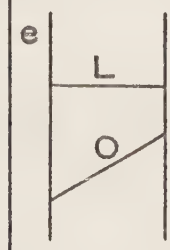
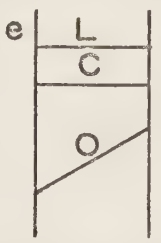
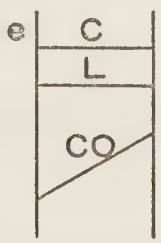
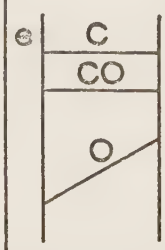
Dans ces conditions il est également possible ici d'obtenir une loi de pression en accord avec les résultats expérimentaux. Il n'existe qu'une combinaison par cas. Dans chacun des modèles obtenus, l'espèce diffusante dont le gradient n'est pas nul dans la couche de produit formé est un défaut qui renferme de l'oxygène : $<CO>^{o}_{o}$ (cas 4) $<O>^{o}_{o}$ (cas 3 et 5).

* cas 6 et 7 : Diffusion de quatre défauts

Nous disposons pour écrire la loi de pression de cinq équations indépendantes, or nous sommes en présence de huit inconnues.

Nous pouvons alors supposer que trois particules diffusent rapidement, ce qui nous fournit trois équations supplémentaires. Aucune des combinaisons possibles ne conduit à une loi linéaire décroissante en fonction de la pression, ce qui rend improbable ces mécanismes.

Pour résumer ces résultats nous avons rassemblé dans le tableau suivant - en schématisant la disposition des gradients de concentration des différents défauts - les divers modèles possibles lorsque la loi de pression est une fonction linéaire et décroissante. Nous distinguons deux processus de diffusion suivant que : le gradient de concentration de un (diffusion-pure), ou de plusieurs défauts (diffusion mixte) n'est pas nul.

Diffusion	Cas 1	Cas 2	Cas 3	Cas 4	Cas 5
Mixte					
Pure					

En conclusion, avec les hypothèses précédemment formulées, les modèles en accord avec les résultats expérimentaux sont les cas 1, 2, 3, 4 et 5. Ils conduisent, pour la constante rationnelle de vitesse à une expression de la forme :

$$K_D = A\,(P_o - P)$$

Si l'on admet un régime de diffusion -pure (gradient de concentration non nul pour un seul des défauts), le processus limitant de la réaction étudiée est la diffusion dans le réseau du dicarbure d'une particule renfermant de l'oxygène $<O>_o^o$ ou $<CO>_o^o$.

V.3.4 - Influence de la température sur la constante de vitesse

Il résulte du paragraphe précédent que la constante rationnelle de vitesse s'écrit en fonction de la pression du gaz (P) :

$$K_D = A\,(P_o - P)$$

P_o est la pression d'équilibre de la réaction

A une fonction exponentielle de l'inverse de la température

A renferme non seulement l'énergie d'activation du processus de diffusion mais aussi les enthalpies des demi-réactions extérieures élémentaires.

Les quantités A et A P_o suivent toutes deux une loi d'Arrhenius, la différence des "énergies" correspondantes équivaut à l'enthalpie (ΔH^o_o) de la réaction globale.

C'est effectivement ce que l'on constate expérimentalement, aux erreurs de mesure près.

V.4 - MECANISMES ADOPTES POUR LA REACTION ETUDIEE

Si l'on admet :

- le dicarbure du type métallique (éléments et défauts non métalliques électriquement neutres, éléments métalliques chargés),
- l'existence exclusive de défauts non métalliques de substitution,
- le réseau métallique figé,

pour respecter les résultats expérimentaux nous pouvons dire que la réaction de carboréduction du dioxyde d'uranium en présence de CO résulte des processus suivants :

1 - Demi-réactions intérieures :
   - transformation de l'oxyde (ionique → métallique)
   - création et éventuellement transformation de défauts non métalliques.

2 - Diffusion des défauts dans le produit solide de la réaction.

3 - Demi-réactions extérieures :
   - consommation et éventuellement transformation de défauts non métalliques
   - formation de CO gazeux

4 - Désorption du CO gazeux de l'interface extérieure carbure-graphite

5 - Diffusion du CO gazeux dans le graphite pulvérulent.

En nous plaçant dans le cas simple où l'élimination des sites potentiels qui proviennent du dioxyde ne s'effectue pas suivant une combinaison de toutes les réactions possibles, mais seulement suivant un processus pris isolément nous avons été amené à envisager cinq modèles-types qui diffèrent par les demi-réactions d'interfaces. Pour les cas 1 et 5 il n'intervient pas de lacunes, ce qui rend peu vraisemblable l'échange des diverses paricules sauf s'il existe par ailleurs des lacunes crées en quantité constante. Le cas 2 ne semble pas très satisfaisant car il ne fait pas apparaître le défaut $< C >_{o}^{o}$ qui existe très certainement dans le dicarbure. Aussi nous considérons comme les plus probables les cas 3 et 4.

De toute manière, quels que soient les mécanismes retenus, si l'on admet que nous sommes en régime de diffusion pure (un seul défaut possède un gradient de concentration non nul), c'est toujours, dans tous les mécanismes possibles un défaut qui renferme de l'oxygène ($< O >_{o}^{o}$ ou $< CO >_{o}^{o}$) qui impose sa vitesse à la réaction.

CONCLUSION

Ce travail est une contribution à l'étude cinétique de réactions en phase solide du type :

$$S_1(\text{solide}) + S_2(\text{solide}) \rightleftarrows S(\text{solide}) + G(\text{gaz})$$

La réaction envisagée est la réduction carburante du dioxyde d'uranium par le graphite en atmosphère de monoxyde de carbone :

$$"UO_2" + 4\,C \rightleftarrows "UC_2" + CO\uparrow$$

Nous avons d'abord envisagé, d'un point de vue général, les facteurs influençant la cinétique de réactions en phase solide ainsi que les méthodes d'études envisageables. Puis l'étude bibliographique du système U-O-C nous a montré l'importance de la pression de l'atmosphère gazeuse : elle détermine la nature et la composition des réactants solides.

L'étude cinétique expérimentale de la réaction envisagée a été réalisée à l'aide d'une thermobalance de notre conception. Cet appareil nous a permis de travailler sous atmosphère de monoxyde de carbone (60 à 510 torrs) à des températures atteignant 1818°C.

Les résultats expérimentaux de la carboréduction de dioxyde d'uranium sous forme de plaques ou de billes sont les suivants :

- la cinétique de la réaction est réglée par un processus de diffusion en phase solide dans la couche de carbure compact,
- le CO gazeux se dégage à l'interface extérieure,
- la constante rationnelle de vitesse est une fonction linéaire et décroissante de la pression.

Enfin, nous avons tenté d'écrire, pour cette réaction, les mécanismes en accord avec les résultats expérimentaux. Pour cela, devant l'absence de données précises nous avons fait un certain nombre d'hypothèses sur la

structure du carbure formé et sur la nature des défauts. A partir de ces défauts, nous avons envisagé des demi-réactions d'interface de différents types. Les demi-réactions simples, celles où il y a formation d'un seul défaut ($<CO>_o^o$) à l'interface intérieure et consommation à l'interface extérieure, ne semblent pouvoir être envisagées que s'il existe par ailleurs des lacunes pour permettre la diffusion. Pour tenir compte de l'existence probable de plusieurs défauts simultanément, nous avons alors imaginé l'existence de demi-réactions composées, qui font intervenir la transformation à l'interface extérieure d'un défaut primaire en un autre défaut.

Si l'on suppose que :

1 - Plusieurs processus différents ne peuvent pas intervenir simultanément pour éliminer le site potentiel.

2 - Nous sommes en régime de diffusion pure.

Si l'on considère en outre comme peu probables les modèles dans lesquels des lacunes n'apparaissent pas au cours des demi-réactions, il nous reste pour la réaction de carbothermie du dioxyde d'uranium deux modèles probables pour lesquels trois défauts interviennent : lacune, carbone atomique, oxygène atomique ou monoxyde de carbone en site octaédrique.

Ces modèles comme d'ailleurs tous les modèles possibles, montrent que le dicarbure d'uranium s'édifie à l'interface intérieure, là où sont créés les défauts et que c'est toujours un défaut qui renferme de l'oxygène : $<O>_o^o$ ou $<CO>_o^o$ qui impose sa vitesse de réaction. La détermination expérimentale de la particule diffusante pourraît être apportée par l'emploi d'isotopes.

Les modèles que nous avons établis ne sont certainement pas très rigoureux, en outre, de par la nature même des réactants, le mécanisme véritable est certainement beaucoup plus complexe. Il faut les considérer comme une tentative d'interprétation pour les réactions en phase solide. Peut-être seront-ils utiles pour d'autres études en servant de guide dans le choix des réactants.

ANNEXE I

PRINCIPE ET QUALITES DU PESON ENREGISTREUR A RESSORT HELICOIDAL

A1.1 - FORMULES DU PESON A RESSORT HELICOIDAL

L'allongement l d'un ressort soumis à une force de traction P est donné par :

$$l = \frac{64.n.R^3}{D^4} \cdot \left(\frac{\cos^2 \alpha}{G} + \frac{2.\sin^2 \alpha}{E} \right) . P$$

avec :

n : nombre de spires du ressort

R : rayon d'une spire

D : diamètre du fil

α : angle fait par le fil avec le plan horizontal

G : module d'élasticité transversal du matériau

E : module d'YOUNG.

Remarque :

Le coefficient : $\frac{64.n.R^3}{D^4.G}$ constitue ce que l'on appelle la flexibilité (f) du ressort. Il peut être considéré comme la sensibilité "à vide" du ressort, cest-à-dire lorsque celui-ci n'est soumis à aucune force.

Si le ressort est utilisé pour détecter de petites variations (ΔP) de la charge (P), les variations d'allongement qui en résultent sont :

$$\Delta l = f . (\cos^2 \alpha + \frac{2.G.\sin^2 \alpha}{E}) . \Delta P + f.P. \frac{\sin^2 \alpha}{2} . (\frac{2.G}{E} - 1) . \Delta \alpha$$

En pratique, si l'on prend la précaution :

- d'utiliser un ressort tel que l'angle α soit petit lorsqu'on le soumet à la force P,
- et de mesurer uniquement des variations (ΔP) de faibles amplitudes pour la charge P,

il existe une relation linéaire entre l'allongement du ressort et les variations de poids de la charge :

$$\Delta l = f_o \left(\cos^2 \alpha + \frac{2.G_o \sin^2 \alpha}{E}\right) . \Delta P = \lambda . \Delta P$$

L'emploi d'un capteur de déplacement nous permet d'obtenir un signal électrique dont la grandeur (V) est directement proportionnelle aux variations de poids ΔP : (voir ci-dessous § 3)

$$V = k.\lambda.\Delta P = k_o \frac{64.n.R^3}{D^4.G} \left(\cos^2 \alpha + \frac{2.G \sin^2 \alpha}{E}\right) . \Delta P$$

AI.2 - QUALITES DU PESON ENREGISTREUR A RESSORT

Un peson enregistreur doit, comme tout instrument de mesure, être fidèle, sensible et juste.

2.1 - Fidélité du peson

2.1.1 - Définition

Un peson enregistreur à ressort est fidèle si le signal de mesure reprend la même valeur lorsque, après l'avoir enlevé on remet le même poids à la charge accrochée au ressort.

Ceci dépend des fidélités respectives du ressort, de l'élément de détection et du système d'enregistrement.

2.1.2 - Fidélité du ressort

Deux causes principales font que le noyau magnétique lié au ressort puisse ne pas reprendre sa position initiale :

i. Déplacement éventuel des divers crochets de suspension placés entre le point de fixation du ressort et le noyau magnétique.

Il est facile de remédier à cet inconvénient, la réalisation d'une suspension convenable n'est pas très délicate :

ii. Modification de la valeur de la constante :

$$\lambda = \frac{64.n.R^3}{D^4} \left(\frac{\cos^2\alpha}{G} + \frac{2.\sin^2\alpha}{E} \right)$$

au cours de la vérification de la fidélité.

Bien que des modifications des propriétés mécaniques du ressort (écrouissage par exemple) entraînent, par l'intermédiaire de G et E un changement de la valeur de λ, il est raisonnable de négliger de telles modifications qui s'effectuent ici sous l'action de forces très faibles.

Des variations de la température du ressort modifient également, par l'intermédiaire de R, D, G et E, le facteur λ. Ainsi, toute variation $d\theta$ de la température entraîne une variation apparente $d\Delta P_{res.(\theta)}$ de la force de traction P telle que :

$$\frac{1}{P} \cdot \frac{d\Delta P_{res.(\theta)}}{d\theta} = - \frac{1}{\lambda(\theta)} \frac{d}{d\theta}$$

En pratique, la variation de λ en fonction de la température ne se fait que par l'intermédiaire de G, ce qui permet d'écrire :

$$\frac{1}{\lambda_{(\theta)}} \frac{d\lambda}{d\theta} = - \frac{1}{G_{(\theta)}} \frac{dG}{d\theta}$$

et $$d\Delta P_{res.(\theta)} = P \cdot \frac{1}{G_{(\theta)}} \cdot \frac{dG}{d\theta} \cdot d\theta$$

Cette dernière relation donne, en première approximation (l'angle α étant petit), la variation apparente de la force ΔP, engendrée par une variation $d\theta$ de la température du ressort.

2.1.3 - Fidélité du système de détection

Pratiquement, seule une dérive de température du capteur de déplacement est une cause d'infidélité :

$$d\Delta P_{det.(\theta)} = - \Delta P \cdot \frac{1}{k_{(\theta)}} \cdot \frac{dk}{d\theta} \cdot d\theta$$

2.1.4 - Fidélité du système d'enregistrement

La transcription d'une information se fait avec une certaine erreur qui dépend de la qualité du système d'enregistrement utilisé. Il en résulte une incertitude sur la mesure de la variation du poids de l'échantillon :

$$(d\Delta P)_{enr.} = \Delta P \cdot \frac{dV}{V}$$

2.1.5 - Conclusion

Tenant compte des fidélités respectives des divers éléments qui constituent le peson, nous pouvons évaluer sa fidélité :

$$\Phi = \Delta P \cdot \left(\left[\frac{P}{\Delta P} \cdot \frac{1}{G_{(\theta)}} \cdot \frac{dG}{d\theta} - \frac{1}{k_{(\theta)}} \cdot \frac{dk}{d\theta} \right] d\theta + \frac{dV}{V} \right)$$

formule qui montre que la fidélité du peson dépend :

- de la sensibilité du système d'enregistrement,
- de la thermostatisation du ressort et du capteur de déplacement,
- de la nature du ressort,
- des caractéristiques du transformateur différentiel,
- de la variation du poids de l'échantillon,
- du poids total de l'échantillon.

2.2 - Sensibilité du peson

2.2.1 - Définition

Conformément à l'usage des physiciens, nous appelons sensibilité (σ) du peson à ressort la limite du rapport tension sur charge lorsque cette dernière tend vers zéro :

$$\sigma = k \frac{64.n.R^3}{D^4} \left(\frac{\cos^2 \alpha}{G} + \frac{2.\sin^2 \alpha}{E} \right)$$

2.2.2 - Facteurs de sensibilité

La sensibilité σ ainsi définie dépend :

- de la charge totale accrochée au ressort,
- de la géométrie et de la nature du ressort,
- des caractéristiques du capteur de déplacement,

mais elle est indépendante de la sensibilité du système d'enregistrement.

a/ - Influence de la charge

i. Charge totale :

Pour une force de traction P donnée, les plans tangents aux spires font, avec le plan horizontal, un angle α bien déterminé, la sensibilité σ dépend donc, par l'intermédiaire de $\cos^2\alpha$ et $\sin^2\alpha$ de la force totale à laquelle est soumis le ressort.

ii. Charge nulle :

Lorsque le peson n'est soumis à aucun poids, sa sensibilité s'exprime par :

$$\sigma_o = k \cdot \frac{64.n.R^3}{D^4.G}$$

c'est ce qu'on appelle la "sensibilité à vide".

b/ - Influence de la nature et de la géométrie du ressort

Il intervient dans l'expression de la sensibilité du peson des grandeurs qui dépendent de la géométrie (n, R, D) et des propriétés mécaniques (G, E) du ressort.

Les conditions d'emploi du peson étant telles que $\cos^2\alpha$ est voisin de l'unité, seule la flexibilité du ressort intervient pratiquement. Le peson est donc d'autant plus sensible que le rapport $n.R^3/D$ est grand, d'une part, et que G est petit, d'autre part.

D'où l'intérêt d'utiliser un ressort en fil fin, comportant de nombreuses spires de grand diamètre, mais tel cependant que l'angle α soit faible (inférieur à 6°) lorsqu'il est soumis à une force de traction P.

c/ - Influence du système de détection

Toutes choses étant égales par ailleurs, le peson est d'autant plus sensible que le coefficient k - rapport entre l'amplitude de la tension de sortie du transformateur différentiel et le déplacement du noyau magnétique - est grand.

d/ - Discussion

Ce sont principalement la charge totale de l'échantillon et l'amplitude des variations de son poids qui déterminent et limitent la sensibilité du peson. Le système d'enregistrement n'intervient pas car il est toujours possible d'en augmenter la sensibilité en restant cependant dans le domaine de fidélité du peson.

2.3 - Justesse du peson

2.3.1 - Définition

Nous disons que notre peson est juste lorsque les indications fournies par le système de lecture sont rigoureusement proportionnelles aux variations du poids de l'échantillon.

2.3.2 - Limite de la justesse

Dans le cas le plus général, des variations du poids de l'échantillon n'engendrent pas rigoureusement des variations de tensions électriques proportionnelles.

Le coefficient k n'est pas absolument constant dans tout le domaine des variations de poids mesurables, ce qui entraîne une première imprécision dans la détermination du poids enregistré :

$$\frac{dP_{det.}}{P} = \left(\frac{dk}{k}\right)$$

D'autre part, une seconde cause d'incertitude sur la détermination du poids est due au fait que l'on considère la valeur de l'angle α inchangée lorsque la charge accrochée au ressort passe de la valeur P à la valeur $P+\Delta P$.

L'erreur commise s'exprime par :

$$d\Delta P_{res(\alpha)} = P \cdot \frac{\sin^2\alpha \cdot \left(\frac{2.G}{E} - 1\right)}{2\left(\cos^2\alpha + \frac{2.G}{E} \cdot \sin^2\alpha\right)} \cdot d\alpha$$

2.3.3 - Etalonnage

En pratique, le coefficient de proportionnalité K qui lie V à ΔP est déterminé expérimentalement par étalonnage, au moyen de masses marquées, dans des conditions aussi voisines que possible de celles qui existent lors d'une manipulation.

La précision sur le coefficient K ($K = k.\lambda$) dépend alors de la précision $\frac{dM}{M}$ des masses étalons (M) utilisées :

$$\frac{(dK)}{K} = \frac{dM}{M}$$

2.4 - Précision du peson

Nous appelons précision du peson l'incertitude relative $\frac{d\Delta P}{\Delta P}$ sur la mesure de la variation de masse enregistrée. Ceci est important en ce qui concerne l'usage et les possibilités du peson.

Etant donné que l'on peut presque toujours utiliser un instrument suffisamment sensible, deux cas sont à considérer :

1. La balance est juste : la précision est limitée par la fidélité :

$$\frac{d\Delta P}{\Delta P} = \left[\frac{P}{\Delta P} \cdot \frac{1}{G_{(\theta)}} \cdot \frac{dG}{d\theta} - \frac{1}{k_{(\theta)}} \frac{dk}{d\theta} \right] d\theta + \frac{1}{\Delta P} \cdot \frac{dV}{V}$$

2. La balance n'est pas juste :

   la précision dépend de la limite de justesse :

$$\frac{d\Delta P}{\Delta P} = \frac{dM}{M}$$

Remarque :

Bien souvent la précision est bien moins bonne que celle que l'on peut espérer d'après les calculs précédents. En effet, les conditions de pression et de température dans lesquelles est placé l'échantillon et qui n'apparaissent pas dans ces formules sont telles que les courants de convection gazeuse qui prennent naissance rendent la mesure du poids très imprécise.

AI.2 - REPERAGE ET ENREGISTREMENT CONTINU DES VARIATIONS DE LONGUEUR DU RESSORT

Différents dispositifs soit optiques, soit électroniques ont été mis au point pour obtenir une mesure continue enregistrée. Les systèmes électroniques utilisent le plus souvent un transformateur différentiel. Un tel transformateur est constitué d'un enroulement primaire couplé à deux enroulements secondaires identiques, symétriques par rapport à un plan médian et connectés en opposition. Le couplage se fait par un circuit magnétique comprenant un noyau métallique et se refermant dans l'air.

MOREAU [33] a recours à une méthode de zéro avec asservissement, notre système moins précis mais beaucoup moins complexe utilise simplement une méthode de déplacement : supposons le noyau placé symétriquement par rapport aux enroulements secondaires. Les circuits magnétiques des deux secondaires sont alors également réluctants, ces tensions induites dans les bobines secondaires sont égales, leur différence nulle. Le transformateur est au zéro.

Déplaçons le noyau, la réluctance d'un des circuits magnétiques augmente, l'autre diminue. Une des tensions secondaires devient supérieure à l'autre et il apparaît une tension aux bornes de l'ensemble. La relation théorique entre l'amplitude de la tension de sortie (V) et le déplacement (l) du noyau magnétique est linéaire :

$$V = k \times l$$

k est un coefficient de proportionnalité qui dépend des caractéristiques du transformateur différentiel utilisé.

Cette relation n'est rigoureusement linéaire que pour des déplacements inférieurs à une certaine amplitude qui dépend du capteur de déplacement choisi.

ANNEXE II

DIFFUSION DE CO GAZEUX A TRAVERS LE DICARBURE POREUX

Nous allons établir la loi cinétique de la réaction dans le cas où le processus limitant serait la diffusion de monoxyde de carbone gazeux dans des pores qui traversent de part en part la couche de dicarbure formé.

AII.1 - EXPRESSION DU DEGRE D'AVANCEMENT DE LA REACTION EN FONCTION DU TEMPS

Le calcul est effectué pour une couche de dicarbure poreux édifiée à la surface d'une particule sphérique de dioxyde d'uranium de rayon R_1 (rayon initial R_o).

Nous supposons :

1 - L'écoulement du gaz dans le milieu poreux moléculaire (type KNUDSEN).

2 - Les pores dirigés suivant des rayons, cylindriques et de même diamètre (2ρ)

3 - Dans toute l'épaisseur du dicarbure, le nombre de pores (n) débouchant sur une surface sphérique, proportionnel à cette surface $4\pi r^2$. Cela implique l'existence de pores ouverts à l'interface extérieure, mais fermés à l'intérieur du produit formé.

4 - Le coefficient d'expansion : rapport du volume de dioxyde consommé au volume de dicarbure formé, égal à l'unité.

5 - La formation de 2 moles de CO pour une mole d'UO_2 mise en oeuvre.

Dans ces conditions, en désignant par T la température absolue, par $\frac{dP}{dr}$ le gradient de pression P du gaz, de masse moléculaire M, qui diffuse à travers une sphère de rayon r d'épaisseur dr, le nombre de moles gazeuses s'écoulant par seconde dans un pore cylindrique (rayon ρ) de longueur dr, s'exprime par : [42] :

$$\pi . \rho^3 . \frac{2}{3} \left(\frac{8}{\pi RTM} \right)^{1/2} . \left(\frac{dP}{dr} \right)_r$$

$$\text{Si } \rho \ll \frac{kT}{2\sqrt{2}\,\pi P \sigma^2}$$

R : constante des gaz parfaits

k : constante de BOLTZMANN

σ : diamètre de la molécule gazeuse

Si ϵ est la porosité ouverte (en %), le débit gazeux (en mole/s) qui traverse une couche sphérique de rayon r, d'épaisseur dr est :

$$\frac{16}{300}\left(\frac{2\pi}{RTM}\right)^{1/2} \epsilon.\rho.r^2 \left(\frac{dP}{dr}\right)_r$$

En supposant qu'il n'y ait pas accumulation de gaz dans la couche poreuse, ΔP désignant la chute de pression à travers un pore de longueur $(R_o - R_1)$, le débit gazeux à l'instant t $\left(\frac{dn}{dt}\right)$ qui sort d'une sphère d'épaisseur $(R_o - R_1)$ est alors donné par :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{16}{300}\left(\frac{2\pi}{RTM}\right)^{1/2} \epsilon.\rho.\Delta P \frac{R_o.R_1}{R_o - R_1} \quad \text{(en mole/s)}$$

Soit :

- α, le degré d'avancement de la réaction
- N, le nombre de billes de dioxyde (masse totale $M_{ox.}$) mis en oeuvre lors de la réaction,

On obtient alors pour la vitesse l'expression :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{270 \times 16}{2 \times 300}\left(\frac{2\pi}{MRT}\right)^{1/2} \frac{N.\epsilon.\rho.\Delta P.R_o}{M_{ox.}} \frac{(1-\alpha)^{1/3}}{1-(1-\alpha)^{1/3}}$$

L'intégration de cette expression depuis t = O, α = O jusqu'à l'instant t, degré d'avancement α conduit à l'expression :

$$1 - (1-\alpha)^{2/3} - \frac{2}{3}\alpha = \left[\frac{270 \times 16}{3 \times 300}\left(\frac{2\pi}{MRT}\right)^{1/2} \frac{R_o.N.\epsilon.\rho.\Delta P}{M_{ox.}}\right]$$

Dans le cas où le processus limitant d'une réaction en phase solide réalisée à partir de particules sphériques est la diffusion à travers le produit poreux de la réaction d'un gaz formé à l'interface intérieure l'expression $1 - (1-\alpha)^{2/3} - \frac{2}{3}\alpha$ est linéaire en fonction du temps :

$$1 - (1-\alpha)^{2/3} - \frac{2}{3}\alpha = K.t$$

On peut écrire la constante de vitesse K sous la forme d'un produit de deux facteurs :

l'un K_G, ne dépend que de la nature du gaz diffusant, de la texture du milieu poreux et des conditions de réaction. K_G est la constante rationnelle de vitesse :

$$K_G = \frac{2}{300} \left(\frac{2}{\pi MRT}\right)^{1/2} . \varepsilon . \rho . \Delta P$$

l'autre K_R n'est fonction que de la quantité et de la géométrie de l'oxyde d'uranium utilisé :

$$K_{R1} = \frac{8x270x\pi}{3} \cdot \frac{R_o . N}{M_{ox}}$$

AII.2 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA PRESSION SUR LA CONSTANTE RATIONNELLE DE VITESSE K_G

L'expression précédente de la constante rationnelle de vitesse montre que, toutes chose égales par ailleurs, K_G est :

- inversement proportionnelle à la racine carrée de la température absolue
- proportionnelle au gradient de pression gazeuse à travers la couche de produit poreux.

AII.3 - ESTIMATION DU PRODUIT $\rho.\varepsilon$ (RAYON DES PORES x POROSITE OUVERTE) RELATIF AUX PORES SUSCEPTIBLES D'EXISTER DANS LE DICARBURE

Si l'on suppose que la vitesse de réaction déterminée expérimentalement est celle de la diffusion du gaz (CO) dans les pores du dicarbure, connaissant quelques données expérimentales (différence de pression à travers la couche de produit formé, température, nombre de billes), il est possible de calculer la valeur du produit $\rho.\varepsilon$ relatif aux pores susceptibles d'exister dans le dicarbure.

Le tableau suivant donne les résultats pour des carbothermies réalisées à 1818°C (P_o = 659 torrs) sous diverses pressions de CO

P (torrs)	212	304	411	510
ΔP (torrs) (*)	447	355	248	149
t (α = 0,5) (h^{-1})	2,25	2,60	4,50	6,75
dQ/dt (α = 0,5) ($mg.h^{-1}$)	24	18	12	9
($\rho.\varepsilon$) calculé (cm)	$2,7\ 10^{-6}$	$2,5\ 10^{-6}$	$2,4\ 10^{-6}$	$3\ 10^{-6}$

AII.4 - DETERMINATION DIRECTE DU PRODUIT $\rho.\varepsilon$ ET CONCLUSION

L'observation au microscope du dicarbure formé révèle la présence de quelques macropores fermés et l'absence de pores ouverts dont le rayon est supérieur ou égal à 500 Å.

(*) Si le gaz est produit à l'interface intérieure, et si le processus limitant est la diffusion du gaz dans le carbure poreux, la pression à cette interface est égale à la pression à l'équilibre.

D'autre part, la détermination de la répartition de la taille des pores, effectuée selon la méthode B.J.H.-PIERCE, indique que le dicarbure formé possède des pores ouverts de 150 à 200 Å de rayon, mais en très faible quantité ($v/r \sim 0,5\ 10^{-3}$ cm^3 $Tpn.Å^{-1}.g^{-1}$). Si bien que la valeur du produit $\rho.\varepsilon$ relatif aux pores existant est certainement très inférieure à celle précedemment calculée.

En conclusion, la vitesse déterminée expérimentalement étant supérieure à la vitesse de diffusion du gaz dans les pores ouverts existant à l'intérieur du dicarbure, nous pouvons dire que le processus limitant est un processus de diffusion en phase solide.

ANNEXE III

DIFFUSION EN PHASE SOLIDE

AIII. 1 - EXPRESSION DE LA LOI CINETIQUE

Nous allons donner les expressions de la vitesse et de la loi cinétique d'un régime de diffusion pour les cas d'échantillons parallélépipédiques et d'échantillons sphériques.

Nous ferons l'approximation habituelle selon laquelle le gradient de concentration en particules diffusantes est faible et constant dans la couche de produit solide formé. Nous supposerons en outre les coefficients de diffusion indépendants de la concentration, la non accumulation des particules diffusantes dans le produit de la réaction, le coefficient d'expansion égal à l'unité, les réactants en proportions stoechiométriques.

i. Echantillon en forme de plaquettes.

La résolution de ce problème a été développée par de nombreux auteurs, en particulier par JOST [43]. En appliquant leur méthode de calcul et en considérant constantes les surfaces réactionnelles (S_o), nous obtenons pour l'expression de la vitesse :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{2}{m} \frac{M}{V_{UC_2}} (S_o)^2 \frac{D.\Delta C}{n}$$

avec :

m : masse de gaz produit à l'instant t

V_{UC_2} : volume moléculaire du dicarbure

M : masse moléculaire de l'oxyde de carbone

n : nombre de particules diffusantes par mole de CO formé

ΔC : différence de concentrations en particules diffusantes entre les deux interfaces

D : coefficient de diffusion

L'intégration de cette expression avec m = 0 pour t = 0 conduit à :

$$\left(\frac{m}{S_o}\right)^2 = 4 \frac{M^2}{V_{UC_2}} \cdot \frac{D.\Delta C}{n} \cdot t$$

Pour tenir compte des participations éventuellement conjointes de plusieurs particules diffusantes, il vaut mieux écrire [44] :

$$\boxed{\left(\frac{m}{S_o}\right)^2 = 4 . \frac{M^2}{V_{UC_2}} \cdot \Sigma_j \left(\frac{D_j . \Delta C_j}{n_j}\right) . t}$$

Nous écrirons la constante de réaction parabolique sous la forme d'un produit de deux facteurs K_D et K_{R2} :

$K_D = \Sigma_j \frac{D_j . \Delta C_j}{n_j}$ qui ne dépend que des particules diffusantes, c'est la constante rationnelle de vitesse.

$K_{R2} = 4 . \frac{M^2}{V_{UC_2}}$ qui ne dépend que de la nature des produits formés au cours de la réaction.

ii. Echantillons sphériques.

La réaction entre des particules sphériques et un réactif pulvérulent lorsqu'il se développe uniformément à partir de la surface externe de la sphère une seule couche de produit solide a été envisagée par VALENSI [45], puis CARTER [46].

La vitesse d'une réaction limitée par un processus de diffusion s'écrit :

$$v = 4 \pi k \frac{R_o . R_1}{R_o - R_1}$$

k est une constante qui dépend de la nature et de la quantité de réactif utilisé sous forme sphérique,

R_o est le rayon à l'instant t de la couche externe du produit formé et R_1 celui de la couche interne.

En introduisant le degré d'avancement de la réaction et en intégrant, en tenant compte que $\alpha = 0$ pour $t = 0$, nous obtenons :

$$1 - (1 - \alpha)^{2/3} - \frac{2}{3}\alpha = \frac{2k}{R_o^2} \cdot t$$

soit en expliquant k :

$$1 - (1 - \alpha)^{2/3} - \frac{2}{3}\alpha = \frac{2 \times 270 \times 4\pi}{3} \frac{N \cdot R_o}{M_{ox.}} \Sigma_j \left(\frac{D_j \cdot \Delta C_j}{n_j}\right) \cdot t$$

N représente le nombre de billes utilisées

$M_{ox.}$ la masse totale d'oxyde employé

$D_j \cdot \Delta C_j$, n_j sont respectivement le coefficient de diffusion, la différence de concentration entre les interfaces extérieures et intérieures, le nombre de particules diffusantes (j) par mole de CO produit.

Dans cette expression, il apparaît encore la constante rationnelle de vitesse précédemment définie.

$$K_D = \Sigma_j \left(\frac{D_j \cdot \Delta C_j}{n_j}\right)$$

ANNEXE IV

TABLE D'ADDITION
Le signe de l'Addition est : +

1 et 1 font 2	4 et 1 font 5	7 et 1 font 8
1 — 2 — 3	4 — 2 — 6	7 — 2 — 9
1 — 3 — 4	4 — 3 — 7	7 — 3 — 10
1 — 4 — 5	4 — 4 — 8	7 — 4 — 11
1 — 5 — 6	4 — 5 — 9	7 — 5 — 12
1 — 6 — 7	4 — 6 — 10	7 — 6 — 13
1 — 7 — 8	4 — 7 — 11	7 — 7 — 14
1 — 8 — 9	4 — 8 — 12	7 — 8 — 15
1 — 9 — 10	4 — 9 — 13	7 — 9 — 16
1 — 10 — 11	4 — 10 — 14	7 — 10 — 17
2 et 1 font 3	5 et 1 font 6	8 et 1 font 9
2 — 2 — 4	5 — 2 — 7	8 — 2 — 10
2 — 3 — 5	5 — 3 — 8	8 — 3 — 11
2 — 4 — 6	5 — 4 — 9	8 — 4 — 12
2 — 5 — 7	5 — 5 — 10	8 — 5 — 13
2 — 6 — 8	5 — 6 — 11	8 — 6 — 14
2 — 7 — 9	5 — 7 — 12	8 — 7 — 15
2 — 8 — 10	5 — 8 — 13	8 — 8 — 16
2 — 9 — 11	5 — 9 — 14	8 — 9 — 17
2 — 10 — 12	5 — 10 — 15	8 — 10 — 18
3 et 1 font 4	6 et 1 font 7	9 et 1 font 10
3 — 2 — 5	6 — 2 — 8	9 — 2 — 11
3 — 3 — 6	6 — 3 — 9	9 — 3 — 12
3 — 4 — 7	6 — 4 — 10	9 — 4 — 13
3 — 5 — 8	6 — 5 — 11	9 — 5 — 14
3 — 6 — 9	6 — 6 — 12	9 — 6 — 15
3 — 7 — 10	6 — 7 — 13	9 — 7 — 16
3 — 8 — 11	6 — 8 — 14	9 — 8 — 17
3 — 9 — 12	6 — 9 — 15	9 — 9 — 18
3 — 10 — 13	6 — 10 — 16	9 — 10 — 19

TABLE DE MULTIPLICATION
Le signe de la Multiplication est : ×

1 fois 1 font 1	4 fois 1 font 4	7 fois 1 font 7
1 — 2 — 2	4 — 2 — 8	7 — 2 — 14
1 — 3 — 3	4 — 3 — 12	7 — 3 — 21
1 — 4 — 4	4 — 4 — 16	7 — 4 — 28
1 — 5 — 5	4 — 5 — 20	7 — 5 — 35
1 — 6 — 6	4 — 6 — 24	7 — 6 — 42
1 — 7 — 7	4 — 7 — 28	7 — 7 — 49
1 — 8 — 8	4 — 8 — 32	7 — 8 — 56
1 — 9 — 9	4 — 9 — 36	7 — 9 — 63
1 — 10 — 10	4 — 10 — 40	7 — 10 — 70
2 fois 1 font 2	5 fois 1 font 5	8 fois 1 font 8
2 — 2 — 4	5 — 2 — 10	8 — 2 — 16
2 — 3 — 6	5 — 3 — 15	8 — 3 — 24
2 — 4 — 8	5 — 4 — 20	8 — 4 — 32
2 — 5 — 10	5 — 5 — 25	8 — 5 — 40
2 — 6 — 12	5 — 6 — 30	8 — 6 — 48
2 — 7 — 14	5 — 7 — 35	8 — 7 — 56
2 — 8 — 16	5 — 8 — 40	8 — 8 — 64
2 — 9 — 18	5 — 9 — 45	8 — 9 — 72
2 — 10 — 20	5 — 10 — 50	8 — 10 — 80
3 fois 1 font 3	6 fois 1 font 6	9 fois 1 font 9
3 — 2 — 6	6 — 2 — 12	9 — 2 — 18
3 — 3 — 9	6 — 3 — 18	9 — 3 — 27
3 — 4 — 12	6 — 4 — 24	9 — 4 — 36
3 — 5 — 15	6 — 5 — 30	9 — 5 — 45
3 — 6 — 18	6 — 6 — 36	9 — 6 — 54
3 — 7 — 21	6 — 7 — 42	9 — 7 — 63
3 — 8 — 24	6 — 8 — 48	9 — 8 — 72
3 — 9 — 27	6 — 9 — 54	9 — 9 — 81
3 — 10 — 30	6 — 10 — 60	9 — 10 — 90

TABLE DE SOUSTRACTION
Le signe de la Soustraction est : —

1 de 2 reste 1	4 de 5 reste 1	7 de 8 reste 1
1 — 3 — 2	4 — 6 — 2	7 — 9 — 2
1 — 4 — 3	4 — 7 — 3	7 — 10 — 3
1 — 5 — 4	4 — 8 — 4	7 — 11 — 4
1 — 6 — 5	4 — 9 — 5	7 — 12 — 5
1 — 7 — 6	4 — 10 — 6	7 — 13 — 6
1 — 8 — 7	4 — 11 — 7	7 — 14 — 7
1 — 9 — 8	4 — 12 — 8	7 — 15 — 8
1 — 10 — 9	4 — 13 — 9	7 — 16 — 9
1 — 11 — 10	4 — 14 — 10	7 — 17 — 10
2 de 3 reste 1	5 de 6 reste 1	8 de 9 reste 1
2 — 4 — 2	5 — 7 — 2	8 — 10 — 2
2 — 5 — 3	5 — 8 — 3	8 — 11 — 3
2 — 6 — 4	5 — 9 — 4	8 — 12 — 4
2 — 7 — 5	5 — 10 — 5	8 — 13 — 5
2 — 8 — 6	5 — 11 — 6	8 — 14 — 6
2 — 9 — 7	5 — 12 — 7	8 — 15 — 7
2 — 10 — 8	5 — 13 — 8	8 — 16 — 8
2 — 11 — 9	5 — 14 — 9	8 — 17 — 9
2 — 12 — 10	5 — 15 — 10	8 — 18 — 10
3 de 4 reste 1	6 de 7 reste 1	9 de 10 reste 1
3 — 5 — 2	6 — 8 — 2	9 — 11 — 2
3 — 6 — 3	6 — 9 — 3	9 — 12 — 3
3 — 7 — 4	6 — 10 — 4	9 — 13 — 4
3 — 8 — 5	6 — 11 — 5	9 — 14 — 5
3 — 9 — 6	6 — 12 — 6	9 — 15 — 6
3 — 10 — 7	6 — 13 — 7	9 — 16 — 7
3 — 11 — 8	6 — 14 — 8	9 — 17 — 8
3 — 12 — 9	6 — 15 — 9	9 — 18 — 9
3 — 13 — 10	6 — 16 — 10	9 — 19 — 10

TABLE DE DIVISION
Le signe de la Division est : :

1 en 1 est 1 fois	4 en 4 est 1 fois	7 en 7 est 1 fois
1 — 2 — 2 —	4 — 8 — 2 —	7 — 14 — 2 —
1 — 3 — 3 —	4 — 12 — 3 —	7 — 21 — 3 —
1 — 4 — 4 —	4 — 16 — 4 —	7 — 28 — 4 —
1 — 5 — 5 —	4 — 20 — 5 —	7 — 35 — 5 —
1 — 6 — 6 —	4 — 24 — 6 —	7 — 42 — 6 —
1 — 7 — 7 —	4 — 28 — 7 —	7 — 49 — 7 —
1 — 8 — 8 —	4 — 32 — 8 —	7 — 56 — 8 —
1 — 9 — 9 —	4 — 36 — 9 —	7 — 63 — 9 —
1 — 10 — 10 —	4 — 40 — 10 —	7 — 70 — 10 —
2 en 2 est 1 fois	5 en 5 est 1 fois	8 en 8 est 1 fois
2 — 4 — 2 —	5 — 10 — 2 —	8 — 16 — 2 —
2 — 6 — 3 —	5 — 15 — 3 —	8 — 24 — 3 —
2 — 8 — 4 —	5 — 20 — 4 —	8 — 32 — 4 —
2 — 10 — 5 —	5 — 25 — 5 —	8 — 40 — 5 —
2 — 12 — 6 —	5 — 30 — 6 —	8 — 48 — 6 —
2 — 14 — 7 —	5 — 35 — 7 —	8 — 56 — 7 —
2 — 16 — 8 —	5 — 40 — 8 —	8 — 64 — 8 —
2 — 18 — 9 —	5 — 45 — 9 —	8 — 72 — 9 —
2 — 20 — 10 —	5 — 50 — 10 —	8 — 80 — 10 —
3 en 3 est 1 fois	6 en 6 est 1 fois	9 en 9 est 1 fois
3 — 6 — 2 —	6 — 12 — 2 —	9 — 18 — 2 —
3 — 9 — 3 —	6 — 18 — 3 —	9 — 27 — 3 —
3 — 12 — 4 —	6 — 24 — 4 —	9 — 36 — 4 —
3 — 15 — 5 —	6 — 30 — 5 —	9 — 45 — 5 —
3 — 18 — 6 —	6 — 36 — 6 —	9 — 54 — 6 —
3 — 21 — 7 —	6 — 42 — 7 —	9 — 63 — 7 —
3 — 24 — 8 —	6 — 48 — 8 —	9 — 72 — 8 —
3 — 27 — 9 —	6 — 54 — 9 —	9 — 81 — 9 —
3 — 30 — 10 —	6 — 60 — 10 —	9 — 90 — 10 —

BIBLIOGRAPHIE

[1] BESSON J., AZZOPARDI M., CAILLET M., SARRAZIN P., SOUSTELLE M.
Les mécanismes élémentaires en cinétique hétérogène
J. Chimie Physique (1966), 63, 1049-1054.

[2] J.A.N.A.F. THERMOCHEMICAL DATA
The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, (1961).

[3] PATTORET A.
Etudes thermodynamiques par spectrométrie de masse sur les systèmes U-O et U-C
Université libre de Bruxelles. Thèse (1969).

[4] ANDERSON J.S. et al.
Decomposition of uranium dioxyde at its melting point
Nature (1960), 185, 915-916.

[5] ROTHWELL E.
High temperature substoichiometry in uranium dioxyde,
J. Nuclear Materials (1962), 6, 229-236.

[6] TETENBAUM M., HUNT P.D.,
High temperature thermodynamic properties of oxygen-deficient urania,
J. Chemical Physics, (1968), 49, 4739-4744.

[7] BALDOCK P.J., SPINDLER W.E., BAKER T.W.
The X-ray thermal expansion of near stoichiometric UO_2
J. Nuclear Materials, (1966), 18, 305-313.

[8] STORMS E.K.,
The refractory carbides
Academic Press, (1967), 171-213.

[9] BENZ R., HOFFMAN C.G., RUPERT G.N.,
$UC-UC_2$ Phase boundaries,
High Temperature Science (1969), 1, 342-359.

[10] LAUGIER J., BLUM P.L.,
Le diagramme métastable $UC-UC_2$
J. Nuclear Materials (1971), 39, 245-352.

[11] STORMS E.K., HUBER E.J.,
The heat of formation of uranium dicarbide,
J. Nuclear Materials (1967), 23, 19-24.

[12] HUBER E.J., HEAD E.L., HOLLEY C.E.,
The heat of formation of uranium dicarbide,
J. Phys. Chem. (1963), 67, 1730-1731.

[13] ATOJI M., MEDRUD R.C.,
Structures of calcium dicarbide and uranium dicarbide by neutron diffraction,
J. of Chemical Physics, (1959), 31, 332-337.

[14] AUSTIN A.E.,
Carbon positions in uranium carbides,
Acta Cryst., (1959), 12, 159-161.

[15] BOWMAN A. L. et al.,
The crystal structures of UC_2
Acta Cryst., (1966), 21, 670-671.

[16] PIALOUX A., DODE M.,
Colloque International sur l'Etude des Transformations Cristallines au-dessus de 2000 K, Sept. Octo. 1971, Odeillo (France)

[17] BREDIG M. A.
The high temperature cubic phases of uranium and lanthan dicarbides,
J. Am. Ceram. Soc., (1960), 43, 9, 493.

[18] WILSON W.B.
High temperature X-ray diffraction investigation of the uranium-carbon system, J. Am. Ceram. Soc., (1960), 43, 2, 77-81.

[19] CHANG R.,
A diffusion less UC_2 (cubic) to UC_2 (tetragonal) transformation
Acta Cryst., (1961), 14, 1097-1098.

[20] HENNEY J., JONES J. W. S.,
A high temperature X-ray diffraction experiment with uranium carbides
AERE-R 4992 (1965).

[21] HEUSLER O.
Zur Kenntuis des gleichgewitchs beider reduction...
Zeitschrift anorg. allg. chemi, (1926), 154, 353-374.

[22] SOWDEN R. G., AINSLEY R.,
Thermochemical properties of uranium compounds,
Rand-Kubaschewski (1963), p. 44

[23] SOWDEN R. G., AINSLEY R. dans : AINSLEY R. et al.,
Carbides as reactor fuels,
New nuclear materials including non-metallic fuels,
IAEA Vienna (1963), vol. I, 349-376.

[24] PILLAY T. C. M., GREGORY N. W.,
A torsion effusion study of the reaction of graphite with hafnium and uranium dioxides,
J. of Phys. Chem. (1966), 70, 3140-3145.

[25] EICK H. et al.
Thermodynamics of nuclear materials,
Proceedings of a symposium, IAEA Vienna (1962), 558-562.

[26] PIAZZA J. R., SINNOTT M. J.,
High temperature phase equilibria in the system U-O-C,
J. of Chem. and Eng. Data, (1962), 7, 451-457.

[27] HEISS A.
Contribution à l'étude thermodynamique du système U-O-C,
Thèse (1968), Faculté des Sciences d'Orsay (Paris).

[28] CRAVEN B., Mc CARTNEY E. R.,
Studies of reactions between uranium dioxyde and graphite,
J. Amer. Ceram. Soc., (1961), 44, 12-15.

[29] GORLE F. et al.,
Preparation processes and stabilization of uranium monocarbide,
Thermodynamics of nuclear materials, IAEA, Vienna (1968), 481-496.

[30] LINDEMER T. B., ALLEN M. D., LEITNAKER J. M.,
Kinetics of the graphite-uranium dioxyde reaction,
J. Amer. Ceram. Soc., (1969), 52, 233-237 and (1970), 53, 581.

[31] ZAMORANI E., DERIJK R., TOCI F.,
Thermogravimetric analysis of the uranium oxide carboreduction,
EUR 4635 e, (1971), 21 pages.

[32] LINDEMER T. B.,
Kinetics of the UO_2-C-N_2 reaction at 1700°C,
J. Amer. Ceram. Soc., (1972), 55, 601-605.

[33] MOREAU C.,
Recording Mac Bain balance - CEA system vacuum microbalance techniques,
Plenum Press (1965), vol. 4, 21-33.

[34] RICHER A.
Publ. Inst. Recherches Sidérurgiques, série A, n° 187, (1960).

[35] BESSON J.
Les mécanismes élémentaires en cinétique hétérogène
III - Essai de symbolique des défauts du réseau. Processus de diffusion-réaction. J. Chimie Physique (1965), 62, 937-941.

[36] JEANNE F.
Contribution à l'étude thermodynamique du système U-C,
Thèse, Faculté des Sciences, Grenoble, (1972).

[37] WALLACE T. C., WITTEMAN W. G., RADOSEVICH C. L., BOWMAN M. G.,
Carbon diffusion in the carbides of uranium,
Tech. Rept. LADC 8840, (1968), 45 pages.

[38] CONTAMIN P.,
Autodiffusion de l'oxygène dans le dioxyde d'uranium,
Thèse, Faculté des Sciences, Grenoble, (1971).

[39] AUSKERN A. B., BELLE J.,
Oxygen ion self diffusion in uranium dioxyde,
J. of Nuclear Materials, (1961), 3, 267-276.

[40] MARIN J. F., MICHAUD H.
Application de la spectrométrie α à la mesure des faibles coefficients de diffusion;
C. R. Acad. Sci. Paris (groupe 6), (1965), 621, 693-696

[41] KRÖEGER F. A.
The chemistry of imperfects crystals,
North Holland Publishing company, Amsterdam (1960).

[42] CARMAN P. C.
L'écoulement des gaz à travers les milieux poreux,
Presses Universitaires de France, (1961).

[43] JOST W.
Diffusion in solids liquids and gases,
Academic Press, (1960).

[44] VALENSI G.
cité dans BENARD J., l'oxydation des métaux, tome I
Gauthiers-Villars, (1964), p. 230.

[45] VALENSI G.
C.R. 1935, 201, 602, dans l'oxydation des métaux, tome I
Gauthier-Villars, (1964), p. 240.

[46] CARTER R.E.
Kinetic model for solide-state reactions,
J. Chem. Phys., (1961), 34, 2010-2015.